

METALLIN HILAVIRHEIDEN TUTKIMINEN POSITRONEILLA

Diplomityö

Teknillinen korkeakoulu

Teknillisen fysiikan osasto

Jouko Yli-Kauppila

Työ saatu 1977-06-21

Jätetty tarkastettavaksi 1978-04-26

Tehty apul. prof. Pekka Hautojärven johdolla
ja ohjauksella

D80

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
TEKNILLISEN FYSIIKAN OSASTO
KIRJASTO
OTAKAARI 3 A
02150 ESPOO 15

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun teknillisen fysiikan osastolla ydintekniikan laboratoriossa. Työn johtajana ja ohjaajana on ollut apul. prof. Pekka Hautojärvi, jolle haluan osoittaa parhaat kiitokseni asiantuntevasta ja kannustavasta ohjauksesta. Lisäksi haluan erityisesti kiittää dipl. ins. Asko Vehasta saamastani ohjauksesta ja lukuisista neuvoista työn eri vaiheissa. Monista hedelmällisistä keskusteluista kiitän tekn. lis. Juhani Johanssonia. Koko ydintekniikan laboratorion henkilökunta ansaitsee vielä lämpimät kiitokseni mielyttävästä työympäristöstä.

Otaniemessä, huhtikuun 25. päivänä 1978

Jouko Yli-Kauppila
Jouko Yli-Kauppila

SISÄLLYSLUETTELO

sivu

1.	JOHDANTO	1
2.	HILAVIRHEET METALLISSA	3
2.1	Metallin rakenne ja hilavirheet	3
2.2	Säteilyvauriot	6
3.	HILAVIRHEIDEN TUTKIMINEN	11
3.1	Menetelmiä	11
3.2	Hilavirheiden toipuminen	16
4.	POSITRONIANNIHILAATIO	20
4.1	Vapaan positronin annihilaatio	20
4.2	Positronien loukkuuntuminen hilavirheisiin	22
4.3	Hilavirheiden tutkiminen positroneilla	24
5.	MITTAUSLAITTEISTO	28
5.1	Elinaikalaitteisto	28
5.2	Doppler-laitteisto	35
5.3	Positronilähde	38
6.	NÄYTTEIDEN VALMISTUS JA KÄSITTELY	39
6.1	Näytteiden valmistus	39
6.2	Elektrolyyttinen kiillotus	40
6.3	Lämpökäsittelyt	42
6.4	Säteilytykset	43
7.	MITTAUSTULOSTEN ANALYSOINTI	45
7.1	Elinaikaspektrien sovitusohjelmat	45
7.2	Elinaikaspektrien sovittaminen	48
7.3	Keskimääräinen elinaika	50
7.4	Doppler-parametri	51
8.	MITTAUKSET KYLMÄMUOKATUN NIKKELIN TOIPUMISESTA	53
8.1	Aiempia tuloksia	53
8.2	Mittaukset	54
8.3	Tulosten tarkastelu	61
8.4	Yhteenveto	67

9.	SÄTEILYVAURIOMITTAUKSET	68
9.1	Annosriippuvuus	68
9.2	Raudan säteilyvaurioiden toipuminen	73
9.3	Säteilyvauriot kuparissa	84
9.4	Säteilyvauriot alumiinissa	87
9.5	Yhteenveto säteilyvauriomittauksista	88
10.	YHTEENVETO	90

KIRJALLISUUSVIITTEET

LIITTEET

1. JOHDANTO

Metallin kiderakenne ei todellisuudessa ole ideaalinen, vaan se sisältää joukon erilaisia hilavirheitä. Monet metallin fysikaaliset ominaisuudet, esimerkiksi teknologisesti tärkeät mekaaniset suureet, riippuvat hyvin voimakkaasti virheiden määrästä ja luonteesta. Teknologian kehityessä materiaaleille asetetut laatuvaatimukset ovat kohonneet, mikä on johtanut myös metallien hilavirheiden laajaan tutkimiseen. Ydinenergian käyttöönoton myötä ovat lisäksi hiukkassäteilyn aiheuttamat hilavauriot joutuneet suuren mielenkiinnon kohteeksi, varsinkin sen jälkeen, kun 1960-luvun puolivälissä havaittiin neutronisäteilytetyn teräksen paisuneen ja sen mekaanisten ominaisuuksien radikaalisti heikentyneen.

Suurehkoja hilavirheitä voidaan tutkia erilaisilla diffraktometrisilla tai mikroskooppisilla menetelmillä, mutta esimerkiksi pistevirheiden käyttäytymistä seurattaessa on käytettävä epäsuoria mittausmenetelmiä, kuten resistiivisyyden tai sisäisen kitkan mittaamista. Näissä on kuitenkin vaikeutena erottaa eri hilavirheiden osuus tarkasteltavaan suureeseen. Niinpä tälläkin hetkellä kiistellään mm. siitä, mikä aiheuttaa metallien lämpökäsittelyssä havaitun vaiheen III toipumisen.

Tässä työssä on positroniannihilaation avulla seurattu hilavirheiden käyttäytymistä isokronisessa lämpökäsittelyssä sekä muokatussa että neutronisäteilytetyssä metallissa. Käytetty menetelmä soveltuu erittäin hyvin metallin hilavirheiden tutkimiseen, sillä se on herkkä lähinnä vain dislokaatioille, vakansseille ja vakanssikertymille. Suoritetut mittaukset osoittivat kiistatta, että vakanssit aiheuttavat vaiheen III toipumisen nikkelissä. Samalla epäpuhtauksien havaittiin aiheuttavan vakanssien yhteenkerty-

mistä. Neutronisäteilytetyssä puhtaassa raudassa voitiin ensimmäisen kerran nähdä pieniä, muutaman vakanssin muodostamia kertymiä, joiden olemassaolon eräät tietokonesimuloinnit ovat aiemmin ennustaneet. Havaitut mikroaukot eivät kasvaneet näytettä hehkutettaessa.

Seuraavassa luvussa on ensin palautettu mieliin metallin rakenne ja siinä esiintyvät tavallisimmat hilavirheet. Samalla on myös esitetty suppeasti nykyinen käsitys neutronisäteilytyksen aiheuttamien hilavaurioiden synnystä. Yleisimmistä tutkimusmenetelmistä ja hilavirheiden toipumisesta on kerrottu luvussa 3. Työn luvussa 4 on keskitytty positroniannihilaatioon ja sen soveltamiseen hilavirhetutkimukseen.

Tämän diplomityön puitteissa suoritettiin sekä positronin elinaikamittauksia että Doppler-levinneen annihilaatioviivan mittauksia, joita varten kootut mittaustulokset on esitetty luvussa 5. Pääpaino on elinaikalaitteistossa, johon itse rakennettiin detektorit. Luvussa 6 on tarkasteltu mittaustulosten analysointia. Näytteiden valmistuksesta, elektrolyyttisestä kiillotuksesta ja lämpökäsittelyistä sekä reaktorissa suoritetuista neutronisäteilytyksistä on kerrottu luvussa 7.

Työn positronimittausten tulokset on esitetty luvuissa 8 ja 9. Samalla niitä on verrattu aiempiin tutkimustuloksiin. Luvuista ensimmäinen keskittyy kylmämuokatun nikkelin toipumiseen ja jälkimmäinen raudan, kuparin ja alumiinin säteilyvaurioihin päähuomion kohdistuessa rautaan. Viimeiseen lukuun on koottu yhteenveto työn tuloksista.

2. HILAVIRHEET METALLISSA

2.1 Metallin rakenne ja hilavirheet

Yleisimmät käyttömetallit jakautuvat normaaliolosuhteissa kolmeen yksinkertaiseen, korkean symmetrian omaavaan ja tiivispakkaukselliseen kiderakenteeseen:

- pintakeskinen kuutio (face-centered cubic, fcc)
Cu, Al, Ni, Au, Ag, Bb, Pd, Pt
- tilakeskinen kuutio (body-centered cubic, bcc)
Fe, Mo, Cr, W, V, Ta, Nb, Tc
- tiivispakkauksellinen heksagoninen
(hexagonal close-packed, hcp)
Zn, Co, Mg, Ti, Zr, Cd, Sc, Hf, Tl

W Metalleilla saattaa olla myös erilaisissa olosuhteissa erilainen kiderakenne. Esimerkkinä mainittakoon raudan muuttuminen bcc-hilaisesta α -faasista fcc-hilaiseen γ -faasiin, ns. martensiittinen transformaatio, mikä tapahtuu puhtaassa raudassa lämpötilassa $910^{\circ}\text{C} / 1, \text{ s.208/}$.

Karkeasti jaotellen metallit voidaan jakaa erilliskiteiksi ja monikiteisiksi tai monirakeisiksi. Käytännön olosuhteissa metallit ovat yleensä monirakeisia raekoon vaihdellessa muutamasta mikronista useisiin millimetreihin. Monirakeisissa metalleissa sama erilliskiteinen rakenne toistuu eri rakeissa orientaation vaihdellessa satunnaisesti. Rakeet liittyvät toisiinsa raerajojen välityksellä, joissa atomien järjestys on riittävä atomien välisten sidosvoimien välittymiseen, mutta atomien pinoutuminen on huomattavasti harvempaa kuin kiteessä.

Olipa kysymyksessä erilliskide tai monikiteinen metalli, molemmat sisältävät hilavirheitä, jotka häiritessään kiteen säännöllistä atomijärjestystä vaikuttavat moniin metallin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Ne luokitellaan tavallisesti pistemäisiin, viivamaisiin, tasomaisiin ja kolmedimensioisiin virheisiin. Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat vakanssit,

välisija-atomit ja epäpuhtausatomit. Vakanssilla tarkoitetaan tyhjää hilapaikkaa, välisija-atomilla taas muualla kuin hilapaikassa olevaa atomia. Niihin liittyy lisäksi muun hilan relaksaatiota sen pyrkiessä pienentämään virheen aiheuttamaa jännityskenttää. Vakansseja on hilassa termodynaamisessa tasapainossa, jolloin niiden konsentraatio voidaan kirjoittaa muodossa:

$$C_V = e^{S_V/k} e^{-E_V^F/kT} \quad (1)$$

missä S_V ja E_V^F ovat vastaavasti vakanssin muodostumisentropia ja -energia, k Boltzmannin vakio ja T lämpötila. Kun tähän sijoitetaan tyypilliset arvot, $S_V \approx 3k/2$ ja $E_V^F \approx 1$ eV, saadaan termiseksi vakanssikonsentraatioksi huoneen lämpötilassa $C_V \approx 10^{-17}$ ja metallin sulamispisteessä $C_V \approx 10^{-4}$. Myös välisija-atomeja esiintyy termisessä tasapainossa, mutta suuresta muodostumisenergiasta (≈ 5 eV) johtuen niiden konsentraatio on pieni. Välisija-atomit asettuvat metallihilaan yleensä tietyille tiivispakkauksellisille suunnille ns. "dumbell"-konfiguraatioksi, jossa kaksi atomia jakaa yhden hilapaikan. Ne voivat myös joutua hilassa oleviin tyhjiin koloihin, oktaedrikoloon fcc-hilassa ja tetraedrikoloon bcc-hilassa, jolloin niiden aiheuttama puristusjännitys pienenee. Vakanssia ja siihen liittyvää välisija-atomia kutsutaan yhteisellä nimellä Frenkelin pariksi.

Todellinen metallihila sisältää aina pienen määrän liuenneita epäpuhtauksia, jotka voivat olla joko välisija- tai hilapaikoilla. Tällöin puhutaan vastaavasti välisija- tai korvausepäpuhtauksista. Edelliset ovat tavallisesti pieniä kaasui- tai hiiliatomeja, jotka mahtuvat hyvin hilan koloihin suurempien atomien ollessa normaalisti korvausase-
massa.

Tarkasteltaessa ideaalisen metallikiteen teoreettista lujuutta voidaan sen todeta olevan noin kahdeksan kertalu-
kua suuremman kuin todellisessa metallissa. Tämä epäsopevuus johti aikoinaan dislokaatioiden oivaltamiseen: dislokaatiot

tarjoavat plastiselle deformaatiolle mekanismin, millä se voi välittyä. Yksittäisten särmä- ja ruuvidislokaatioiden lisäksi metalleissa esiintyy dislokaatiorenkaita ja näiden yhdessä muodostamia valleja ja verkkoja, jotka tekevät dislokaatiot hyvin stabiileiksi. Perusteellisen päästökäsittelyn jälkeenkin niiden konsentraatio saattaa olla 10^6 cm^{-2} . Kun kide sitten joutuu ulkoisen jännityksen alaiseksi, dislokaatiot monistuvat ja niiden tiheys saavuttaa suurilla muokkausasteilla arvon $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Tiivispakkauksellisissa kiteissä jonkin hilatason puuttuminen aiheuttaa pinousvian, mikä on tyypillinen tasomainen hilavirhe. Muita kaksidimensioisia virheitä ovat mm. kaksoset ja pienenkulmanrajat.

Pistemäisten hilavirheiden kertyessä yhteen ne muodostavat joko kaksi- tai kolmedimensioisia virheitä. Näistä mainittakoon epäpuhtauksien muodostamat erkaumat ja kolmedimensioiset vakanssikertymät, ns. aukot eli voidit. Tässä työssä on erotukseksi suurista, elektronimikroskoopillakin havaittavista aukoista käytetty pienistä, vain muutaman vakanssin sisältävistä kertymistä nimitystä mikroaukko tai mikrovoidi. Niitä tekijöitä, jotka aiheuttavat pistevirheiden keräytymisen yhteen ei vielä tarkoin tunneta, ja niiden tutkiminen onkin ollut eräs tämän työn tarkoitus.

Hilavirheitä voidaan synnyttää muokkauksen tai energettisen hiukkassäteilytyksen avulla. Yksittäisiä vakansseja saadaan aikaan myös sammuttamalla metalli nopeasti korkeista lämpötiloista. Säteilytyksen aiheuttamia hilavirheitä kutsutaan yhteisellä nimellä säteilyvaurioiksi, joista seuraavassa luvussa tarkastellaan yksityiskohtaisemmin neutronisäteilytyksen tuottamia hilavaurioita. Esitys pohjautuu lähinnä kirjallisuusviitteisiin /2/ ja /3/.

2.2 Säteilyvauriot

Säteilyvaurioita aiheuttavien hiukkasten energia on paljon suurempi kuin kiteen atomien terminen energia. Esimerkiksi fissioreaktorissa nopeiden neutronien energiat ovat 0.5 - 10 MeV, joten tarkasteltaessa neutronin ja kiteen atomien välistä törmäystä voidaan jälkimmäisten lämpöliike unohtaa. Kyseistä törmäystä voidaan approksimoida binäärisellä elastisella mallilla, jolloin neutronin keskimääräiseksi energianmenetykseksi levossa olevalle atomille saadaan:

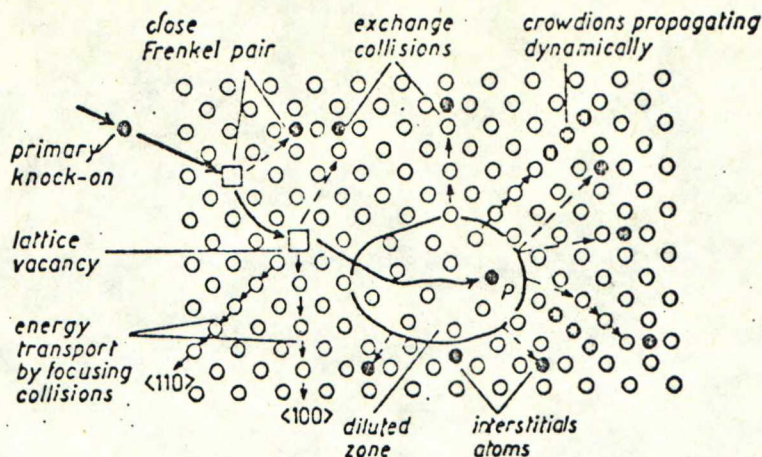
$$\langle E_1 \rangle = 2 M_0 M_1 E_0 / (M_0 + M_1)^2 \quad (2)$$

missä M_0 ja M_1 ovat vastaavasti neutronin ja kohtioatomin massa sekä E_0 neutronin energia. E_1 on kohtioatomin energia törmäyksen jälkeen. Neutroni luovuttaa siis kiteen atomille sitä vähemmän energiastaan, mitä raskaampi atomi on. Metalleissa keskimääräinen energianmenetys on vain 2 - 4 % törmäystä kohden. Kuitenkin hila-atomin saama energia (tyypillisesti 50 - 100 keV) ylittää huomattavasti atomin sidosenergian, mikä metalleissa on suuruusluokkaa $E_d \approx 25$ eV, joten atomi kykynee irtautumaan hilapaikaltaan ja liikkumaan hilassa. Tämä ns. primääritörmäysatomi (primary knock-on atom, PKA) irroittaa vuorostaan sekundääritörmäyksissä uusia atomeja, jotka edelleen saattavat olla riittävän energettisiä jatkamaan törmäyskaskadia ja uusien vakanssien ja rekyyliatomien muodostamista. Mitä pidemmälle kaskadi edistyy, sitä tiheämmin atomit törmäävät, sillä törmäysvaikutusala kasvaa energian pienetessä. Näin hilaan syntyy lopulta ns. siirrospiiikkejä tai tyhjennysvyöhykkeitä (displacement spike, diluted zones, depleted zones), joiden keskiosissa vakanssikonsentraatio ja ympäristössä välisijakonsentraatio ovat suuret.

Koska nopean neutronin törmäysvaikutusala on hyvin pieni (tyypillinen vapaa matka esimerkiksi raudassa on n. 4 cm /3/), synnyttää se yleensä vain muutaman PKA:n ennen joutumistaan kappaleen ulkopuolelle. Lukumäärä riippuu tietenkin kohteen dimensioista.

Osa PKA:n ja rekyyliatomien energiasta siirtyy kaskadin syntyvaiheissa lämmöksi atomitörmäyksissä, joissa kohdeatomi ei irtoa hilapaikaltaan, vaan jää värähtelemään sen ympärille. Samoin ionisoituminen ja törmäykset väliaineen elektroneihin vähentävät kaskadin muodostamiseen käytettävää energiaa ja samalla syntyvien hilavaurioiden määrää. Varsinkin ionisoituminen on hyvin tärkeä prosessi suurilla PKA:n energioilla ja kevyissä materiaaleissa, missä sen kynnysenergia on matala. Metallin kiteinen rakenne aiheuttaa myös eräitä ilmiöitä, jotka pyrkivät pienentämään säteilyvaurioiden määrää siirtäen niitä samalla kauemmaksi primääritörmäyksestä. Hila-atomien siirrosten kynnysenergia E_d vaihtelee hilasuunnan myötä ollen pienin tietyissä matalaindeksisissä suunnissa. Tämä mahdollistaa törmäyksen foku-soitumisen ja dynaamisen crowdionin muodostumisen, jolloin törmäysenergian ottaa vastaan kokonainen atomirivi. Fokusoitunut törmäys ei aiheuta uusien virheiden syntymistä, vaan siinä koko energia siirtyy lämmöksi. Dynaamisen crowdionin seurauksena sen sijaan syntyy rivin alkuun vakanssi ja loppuun välisija-atomi. Samanlaisen Frenkelin parin aiheuttaa myös kanavoituminen, jossa PKA tai rekyyliatomi liikkuu pitkän tiivispakkausrivien välistä kanavaa. Yhdessä nämä kolme ilmiötä vähentävät hilavaurioiden määrän puoleen siitä, mitä se olisi täysin amorfisessa aineessa.

Huomattava osa PKA:n ja rekyyliatomien energiasta voi siis muuttua lämmöksi. Näin käy varsinkin kaskadin loppuvaiheessa, missä törmäystiheys on suuri. Tällöin kiteen lämpötila voi paikallisesti nousta 10^{-11} - 10^{-12} s ajaksi muutamaa tuhanteen asteeseen. Frenkelin parien suuri muodostumistaajuus ja hetkellisestä korkeasta lämpötilasta johtuva



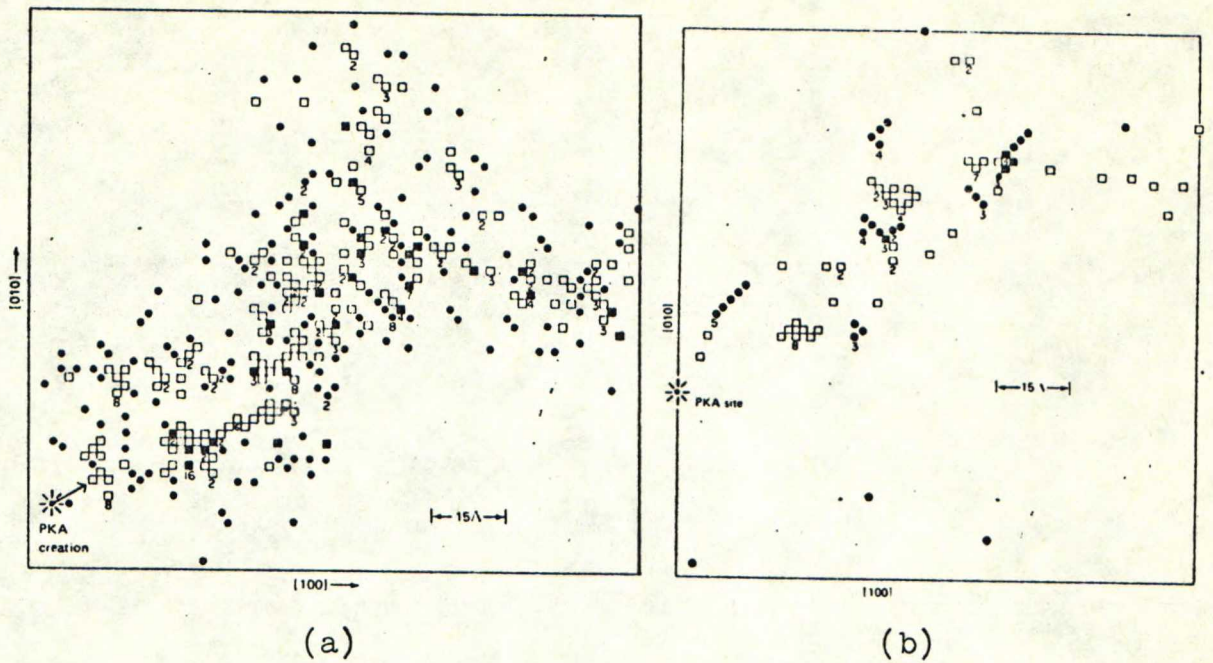
KUVA 1. Kaaviokuva nopean neutronin irroittaman primääritörmäysatomin synnyttämästä siirroskaskadista /2/.

virheiden suuri liikkuvuus aiheuttavatkin huomattavan vakanssi-välisijarekombinaation, jota runsaasti säteilytetyssä metallissa siirroskaskadien päällekkäisyys vielä kasvattaa. Yleensä arvioidaan, että kaskadissa muodostuneista pistevirheistä säilyy vain noin $n^{2/3}$, missä n on alunperin syntyneiden defektien kokonaismäärä.

Tähän saakka tarkasteltuja primäärisiä ilmiöitä on pyritty selventämään kuvassa 1. Niihin kuuluva aika on tyyppillisesti 1 - 10 ps, eikä säteilytettävän materiaalin lämpötilalla ole niiden kannalta oleellista merkitystä. Sen sijaan hilavirheiden diffuusiosta aiheutuva ns. nopea toipuminen (1 μ s PKA:n synnystä) riippuu lämpötilasta. Tässä vaiheessa on ratkaisevana tekijänä välisija-atomien ja vakanssien liikkuvuussuhde, joka esimerkiksi α -raudassa on 10^5 - 10^6 300 K:ssa ja 10^2 800 K:ssa /3/. Huoneen lämpötilassa nopea toipuminen aiheutuukin pääasiassa välisija-atomien liikkeestä. Tällöin suurin osa niistä joutuu erilaisiin nieluihin, osa annihiloituu vakansseihin ja osa kertyy yhteen suuremmiksi liikkumattomiksi välisijakertymiksi. Huolimatta vakanssien pienestä liikkuvuudesta saattaa myös osa niistä lähinnä siirrospiikin alueella kasaantua muodostaen muutaman vakanssin sisältäviä kertymiä, koska niiden muodostumisenergia on pienempi kuin yksittäisten vakanssien.

Lähes kaikkien metallien on todettu paisuvan, kun niitä on säteilytetty suuruusluokkaa 10^{20} n/cm² olevaan neutroniannokseen saakka lämpötila-alueella 0.3 - 0.55 T_m , missä T_m on metallin sulamislämpötila (K). Syynä tähän ovat hilaan ilmestyneet suuret kolmedimensioiset vakanssikertymät, voitdit. Toistaiseksi niiden syntyyn vaikuttavia tekijöitä ei tarkoin tunneta. On kuitenkin ilmeistä, että tällöin on sekä välisija-atomien että vakanssien oltava liikkuvia ja että hilassa tulee olla välisijoja suosivia nieluja, jotta voidien ydintymisen mahdollistava vakanssien ylikyllästys voitaisiin saavuttaa. Suurten kolmedimensioisten vakanssikertymien on energeettisesti edullista romahtaa dislokaatiorenkaiksi. Miksei voidien tapauksessa myös käy näin, arvellaan johtuvan mm. (n, α)-reaktion tuottamista He-atomeista tai muista metallissa epäpuhtautena olevista kaasuista.

Säteilyvaurioiden analyttinen laskeminen on mahdotonta. Suuruusluokka-arvioiden saamiseksi analyttisiä menetelmiä on kuitenkin käytetty lähinnä selvittämään siirroskaskadin eri osatekijöiden vaikutusta. Tunnetuin näistä lienee Kinchin-Peasen malli, jolla on pyritty approksimoimaan PKA:n synnyttämien vakanssi-välisijaparien määrää. Tietokonesimuloinnin avulla pystytään ottamaan huomioon myös tuotettujen defektien väliset vuorovaikutukset, sikäli kuin ne tunnetaan. Monte-Carlo-tekniikkaa on sovellettu mm. PKA-spektrin laskemiseen. Törmäyskaskadia on pyritty kuvaamaan sekä molekyyli-dynaamisin että binääristen törmäysten menetelmin. Saadusta tuloksista hyvänä esimerkkinä on seuraavan sivun kuva 2, mikä esittää 20 keV:n neutronin raudassa synnyttämää siirrospiikkiä, kun näytettä on säteilytetty 0 K:ssa ja hehkutettu sen jälkeen 800 K:ssa. Kuvasta kannattaa panna merkille, kuinka siinä yksittäisten pistevirheiden lisäksi esiintyy muutaman vakanssin suuruisia mikroaukkoja sekä välisijakertymiä. Säteilysvaurioiden tietokonesimuloinneista on kerrottu enemmän viitteessä /4/, mistä löytyy myös hyvä alaan liittyvä kirjallisuusluettelo.



KUVA 2. Tietokonesimuloituja säteilyvaurioita raudassa projisioituina (001)-tasolle. Neliöt kuvaavat vakansseja ja pallot välisija-atomeja.

- (a) Säteilnytetty lämpötilassa 0 K
(b) Säteilnytetty lämpötilassa 0 K ja hehkutettu lämpötilassa 800 K /3/.

3. HILAVIRHEIDEN TUTKIMINEN

3.1 Menetelmiä

Metallin hilavirheet vaikuttavat lähes kaikkiin metallin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Näiden muutoksia seuraamalla voidaan hyvinkin monella tavalla saada tietoa defekteistä, niiden olemassaolosta ja luonteesta. Kun kyseessä on tarpeeksi suuri hilavirhe (dislokaatio, pinousvika jne.), voidaan niiden tutkimiseen käyttää mikroskooppisia tai diffraktometrisia menetelmiä. Näiden avulla ei kuitenkaan voida tutkia pistevirheitä tai niiden pieniä kertymiä, sillä tällä hetkellä parhaimpienkin elektron- ja kenttäionimikroskooppien resoluutio on noin 5 Å. Tällöin on käytettävä erilaisia epäsuoria mittausten menetelmiä, joista vain yleisimpiä ja käyttökelpoisimpia on seuraavassa lyhyesti tarkasteltu.

3.1.1 Resisttiivisyyden mittaus

Hilavirheitä sisältävän metallin ominaisvastus on muotoa

$$\rho = \rho_L + \rho_i, \quad (3)$$

missä ρ_L on hilan lämpöliikkeestä johtuva termi ja ρ_i se resistiivisyys, joka aiheutuu elektronien siroamisesta hilavirheistä. Tämä jäännösominaisvastus (residuaalinen resistiivisyys) on pienillä konsentraatiolla verrannollinen epäpuhtaus- ja hilavirhesirottajien pitoisuuteen ja riippuu sirontavaikutusalan kautta sirottajien laadusta /5/. Siihen vaikuttavat kaikki hilavirheet.

Mikäli näyte sisältää vain tietynlaisia hilavirheitä, voidaan resistiivisyydsmittauksilla nopeasti selvittää niiden konsentraatio, sillä useimmille defekteille yksikkökoncentraation aiheuttama jäännösominaisvastus on voitu arvioida joko kokeellisten mittausten tai teoreettisten laskujen

avulla. Esimerkiksi Frenkelin parille raudassa se on suuruusluokkaa 10 - 20 Ω cm/at%. Raudan typpi- ja hiiliepöpuhtauksille on vastaavasti esitetty arviot 9 ja 4.6 Ω cm/at% /6/. Muita menetelmän kiistattomia etuja ovat sen nopeus ja mahdollisuus epäisotrooppisten hilavirheiden tutkimiseen.

Resistiivisyyttä mittaamalla saadaan periaatteessa tietoa kaikista hilavirheistä. Vaikeutena kuitenkin on selvittää, mistä defektistä kulloinkin on kyse, jos näyte sisältää useita erilaisia virheitä. Vastusmittauksin ei kuitenkaan voida havaita vakanssien yhteenkertymistä. Kirjallisuusviitteessä /7/ on osoitettu, että ominaisvastus vakanssia kohden muuttuu vain vähän mikroaukon koon kasvaessa ja lähestyy lopulta klassista tulosta

$$\varrho(N) \propto R^2 \propto N^{2/3}, \quad (4)$$

mikä on riippumaton sirontapotentiaalin todellisesta muodosta tai korkeudesta; resistiivisyyttä hallitsee pinnalla tapahtuva sironta. Samoin on otaksuttavasti välisijakertymien osalta: kun kertymät ovat pieniä, kumoaa sirontakeskusten lukumäärän vähentyminen niiden sirontavaikutusalan kasvun, eikä ominaisjännösvastus merkittävästi muutu.

3.1.2 Sisäisen kitkan mittaus

Kun hilavirheitä sisältävä näyte sijoitetaan taajuudella ω vaihtelevaan sinimuotoiseen jännityskenttään, syntyy jännityksen ja muodonmuutoksen välille vaihe-ero, mikä aiheuttaa energian menetyksen ja edelleen värähtelyn vaimenemisen näytteessä. Hyvin usein tämän vaimenemisen taajuuskäyttäytymistä riittää kuvaamaan yksi relaksaatioaika τ . Koska relaksaatio aiheutuu enimmäkseen atomien liikkeestä diffuusion kautta, τ on voimakkaasti lämpötilasta riippuva suure:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/kT}, \quad (5)$$

missä Q on aktivaatioenergia. Kun sisäisen kitkan mittauksissa annetaan näytteen lämpötilan lineaarisesti nousta, kaikki τ :n arvot käydään läpi, ja vaihe-erossa tai vaimenemisessa voidaan havaita resonanssi, kun ehto $\omega\tau = 1$ täyttyy. Tällaista resonanssia kutsutaan sisäisen kitkan piikiksi. Sen paikan lämpötila-asteikolla määrää toisaalta ulkoisen jännityskentän taajuus ω ja toisaalta yhtälön (5) mukaan myös kyseiseen relaksaatioon liittyvä aktivaatioenergia, joka näin voidaan selvittää. Sisäisen kitkan piikit eivät siis kerro suoraan toipumislämpötiloja, vaan olemassaolollaan ne ilmoittavat, että hilassa on jäljempänä mainitut ehdot täyttäviä hilavirheitä. Piikin pinta-ala on verrannollinen sen aiheuttamien defektien määrään, jolloin toipuminen nähdään ko. piikin häviämisenä. Menetelmän avulla on myös mahdollista määrittää virheen symmetria, mutta se vaatii useita erilliskiteisiä näytteitä ja lukuisia mittauksia.

Relaksaatioilmiö voidaan havaita näytteissä, jotka sisältävät hilasymmetriaa pienemmän symmetrian omaavia hilavirheitä /8/. Tyypillinen tällainen virhe on dislokaatio. Sen sijaan pistevirheen symmetria saattaa olla sama kuin hilalla. Vakanssi, korvausepäpuhtausatomi ja fcc-hilan välisija-atomi sijaitessaan tetraedri- tai oktaedrikolossa ovat esimerkkejä pistevirheistä, joita sisäisen kitkan mittauksin ei havaita. Päinvastaisena esimerkkeinä voidaan mainita bcc-hilan oktaedrikoloon sijoittunut välisija-atomi ja tietenkin kaikki pistevirheparit. Toinen edellytys pistevirheen havaitsemiseksi on, että se voi termisesti aktivoituna prosessina vapaasti oskilloida ekvivalenttien hilapaikkojen välillä. Ulkoisen jännityskentän puuttuessa kaikki paikat ovat yhtä todennäköisiä, mutta jännityskentän vallitessa jokin tietty orientaatio tulee muita suositummaksi.

Sisäisen kitkan mittaus soveltuu erinomaisesti epäpuhtauksien tutkimiseen, mutta sen käyttöä säteilyvaurioiden yhteydessä vaikeuttaa se, että syntyneet defektit ovat metastabiileja ja häviävät jo muutaman hypyn jälkeen. Jotta sisäisen kitkan piikit voidaan havaita, on tällöin käytettävä alhaista taajuutta (tyypillisesti 0.5 - 1 Hz), jolloin piikki siirtyy alhaisemmille lämpötiloille. Toimenpide verottaa kuitenkin laitteiston herkkyyttä.

3.1.3 Magneettisen jälkiefektin mittaus

Magneettisen jälkiefektin mittaus perustuu susceptibiliteetin eksponenttiaaliseen palautumiseen alkuperäiseen arvoonsa, kun ulkoinen magneettikenttä kytketään pois. Palautuminen aiheutuu hilassa tapahtuvista järjestäytymisistä. Sen aikavakio, relaksaatioaika, riippuu jälleen yhtälön (5) mukaisesti kyseisen uudelleenjärjestäytymisprosessin aktivaatioenergiasta ja lämpötilasta /9/.

Kun susceptibiliteettia seurataan ajan funktiona eri lämpötiloissa, voidaan sen muutosnopeudessa havaita maksimi, kun jokin hilan epäisotrooppinen virhe toipuu. Tästä lämpötilasta saadaan selville relaksaatioaika ja edelleen yhtälön (5) avulla aktivaatioenergia.

Sisäisen kitkan tapaan menetelmä antaa tietoa vain epäisotrooppisista hilavirheistä, jotka voivat orientoitua uudelleen. Magneettisen jälkiefektin mittauksista voidaan käyttää vain ferromagneettisille näytteille, mutta muuten menetelmä on analoginen sisäisen kitkan mittausten kanssa.

3.1.4 Muita menetelmiä

Hilavirheeseen liittyy aina sen muodostumisenergian suuruinen nousu metallin sisäisessä energiassa. Kun defekti häviää hilasta, vapautuu vastaava määrä energiaa lämmön muodossa. Esimerkiksi 50% muokatun kuparin vaiheessa III vapautuva energia on suuruusluokkaa 0.5 J/g /10/. Tällaiset lämpömäärät voidaan mitata DSC- (differential scanning calorimetry) tyyppisillä laitteilla. Kalorimetriset mittaukset antavat tietoa toipumislämpötiloista. Lisäksi voidaan määrittää defektien muodostumisenergiat, mikäli niiden konsentraatiot tunnetaan, ja päinvastoin. Tällätkään menetelmällä eri hilavirheiden vaikutuksia ei kyetä tyydyttävästi erottamaan toisistaan.

Kalorimetristen menetelmien käyttö on viime vuosina ollut vähäistä. Sen sijaan joitakin Mössbauer-mittauksia on tehty myös hilavirheiden selvittämiseksi /11/. Menetelmän etuna on sen herkkyys vain epäpuhtautena olevan resonanssiytimen välittömässä läheisyydessä oleville virheille, jolloin esimerkiksi pistevirheiden loukkuuntumista tai vapautumista siitä voidaan seurata. Toisaalta hilaan satunnaisesti jakautuneiden defektien havaitseminen on mahdollista vasta suurilla konsentraatioilla.

Positroniannihilaatio on avannut uusia ulottuvuuksia metallien hilavirhetutkimuksessa, sillä se tarjoaa menetelmän defektien selektiiviseen seuraamiseen ollessaan herkkä lähinnä vain vakanssityyppisille virheille. Menetelmän avulla voidaan esimerkiksi määrittää vakanssikertymien koko alueella, jonne elektronimikroskoopin resoluutio ei yllä. Positroniannihilaatiosta ja sen soveltamisesta hilavirhetutkimuksiin on tarkemmin kerrottu luvussa 4.

3.2 Hilavirheiden toipuminen

Hilavirheet tulevat liikkuviksi ja häviävät vähitellen lämpötilan kasvaessa. Tätä hilavirheiden toipumista kuvataan tavallisesti kineettisellä reaktioyhtälöllä /12/:

$$\frac{dc}{dt} = -A c^{\alpha} e^{-E^A/kT} \quad (6)$$

missä c on defektien konsentraatio, A vakio sekä α ja E^A vastaavasti toipumisen kertaluku ja aktivaatioenergia. Viimeksi mainittu on samalla toipuvan defektin migraatioenergia.

Toipumista tutkitaan lähinnä isokronisen ja isoterminen analyysin avulla. Edellisessä näytettä hehkutetaan eri lämpötiloissa vakio pituuden ajan, jonka jälkeen mittaukset suoritetaan tietyssä vakio lämpötilassa. Tulokseksi saadaan toipumakäyrä, joka kertoo hilavirheiden käyttäytymisen lämpötilan funktiona. Sen muotoon vaikuttaa hilavirheiden ominaisuuksien lisäksi myös isokroninen lämpökäsittelyohjelma. Pidentettäessä hehkutusaikaa näyttää toipuminen tapahtuvan hieman alhaisemmissa lämpötiloissa ja pienemmällä lämpötila-alueella. Myös hilavirheiden määrän kasvaessa niiden katoaminen hilasta alkaa matalammissa lämpötiloissa /13/.

Isotermisessä analyysissä näytettä hehkutetaan isokronisessa mittauksessa havaitun toipumavaiheen alueella vakio lämpötiloissa eripituisia aikoja. Sovittamalla mittaus tulokset yhtälön (6) mukaiseen lausekkeeseen voidaan niistä määrätä kyseisen toipumaprosessin aktivaatioenergia ja kertaluku.

Vaikka defektien häviäminen onkin jatkuva ilmiö, voidaan esimerkiksi resistiivisyyden toipumakäyrästä erottaa jaksoja, joita on tapana nimittää kasvavan lämpötilan mukaisessa järjestyksessä vaiheiksi I - V. Niiden esiintymis- lämpötila riippuu tarkasteltavasta metallista, mikä on aiheuttanut hieman sekaannusta nimityksiin. Kun seuraavassa on lyhyesti käyty läpi eri toipumavaiheet ja niihin liitty-

vät toipumamekanismit, on noudateltu lähinnä viitteen /15/ mukaista jaottelua. Muina lähteinä on käytetty kirjallisuusviitteitä /13/ ja /14/.

Vaihe I

Parhaiten toipumiseen liittyvät prosessit tunnetaan vaiheessa I, mikä sijoittuu tavallisesti 100 K:n alapuolelle. Vaihe liitetään yleisesti välisija-atomien migraatioon. Sen on todettu jakautuvan useaan osavaiheeseen, mikä on selitetty erilaisten Frenkelin parien esiintymisellä. Ensimmäisinä toipuvat lähekkäiset parit välisija-atomien annihiloituessa vakansseihin. Lämpötilan noustessa välisijojen liikkuvuus kasvaa, jolloin osa niistä kulkeutuu raerajoille, pinnoille ja dislokaatioihin ja osa annihiloituu kauempana sijainneihin vakansseihin. Jäljelle jääneet välisija-atomit pyrkivät kasaantumaan yhteen joko pieniksi välisijakertymiksi tai epäpuhtaus-välisijakomplekseiksi. Välisija-atomien liikkeen luonne on epäselvä joidenkin teorioiden selittäessä sen olevan yksidimensioista. On kuitenkin ilmeistä, että ainakin vaiheen lopussa liike on jo kolmedimensioista. Sen sijaan vaiheen lähes täydellinen puuttuminen joissakin metalleissa on yhä vailla tyydyttävää selitystä.

Vaihe II

Vaiheessa II järjestäytyvät edellisessä vaiheessa syntyneet välisijakertymät uudelleen suurempien samalla kasvaessa pienempien kustannuksella. Myös epäpuhtauksiin loukkuuntuneiden välisijojen uskotaan vapautuvan tämän vaiheen aikana. Voidaan kuitenkin sanoa, että yksityiskohtaisesti ei tunneta niitä mekanismeja, joilla metalli toipuu lämpötilavälille 100 - 200 K sijoittuvassa vaiheessa II.

Vaihe III

Vaiheen III toipuminen esiintyy lämpötiloissa $0.15 - 0.25 T_m$ (T_m on metallin sulamispiste (K)). Sen säteilyannosriippuvuudesta on päätelty, että toipumisen aiheuttaa nimenomaan säteilytyksen indusoima defekti /15/. Toinen mah-

dollisuushan olisi liittää vaihe epäpuhtauksien aiheuttamiin ilmiöihin. Vaiheen III selittämiseksi on kehitetty lukuksia eri malleja, esimerkiksi välisija- ja kaksoisvälisija-atomien migraatio, vakanssien ja kaksoisvakanssien migraatio sekä epäpuhtauksiin loukkuuntuneiden välisijojen vapautuminen. Suurimman kannatuksen ovat saaneet kaksoisvälisijamalli ja vakanssimalli. Edellisen mukaan "dumbell"-välisijat liikkuisivat vasta vaiheen III lämpötila-alueella aiheuttaen toipumisen. Näin voidaan selvittää mm. toipumalle mitattu aktivaatioenergia, mutta ei voida tyydyttävästi perustella, miksi myös sammutetuissa näytteissä nähdään voimakas toipuminen tämän vaiheen aikana. Tämä seikka puoltaakin vakanssimallia, mikä puolestaan ennustaa vaiheen aktivaatioenergian liian suureksi. Viimeaikaiset positronimittaukset /16 - 18/ ovat kuitenkin osoittaneet, että vaiheen aikana syntyy vakanssikertymiä, mikä tukee vakanssimallia. Yhä useammat hyväksyvätkin sen vaiheen III toipumamekanismiksi. Tietysti on myös mahdollista, että vaihe koostuu useammasta yhtäaikaisesta prosessista. Kysymykseen palataan vielä myöhemmin luvussa 8 kylmämuokatun nikkelin toipumisen yhteydessä.

Vaihe IV

Vaiheen IV osalta tulokset ja niiden tulkinta ovat ristiriitaisia, mikä suurelta osalta johtuu siitä, että edellisen vaiheen toipumismekanismia ei tunneta. Yleensä tämän vaiheen aikana havaitaan jatkuva heikko toipuminen. Jotkut ovat kuitenkin nähneet voimakkaankin toipumisen, toiset taas eivät ole huomanneet minkäänlaista muutosta. Aiemmin mainitun välisijamallin kannattajat liittävät tämän vaiheen vakanssien migraatioon, kun taas vakanssimalli selittää sen erilaisten pistevirhekasautumien hajoamisena.

Vaihe V

Perinteisesti metallien viimeistä toipumajaksoa on kutsuttu vaiheeksi V. Sen jakaantuessa useampaan osavaiheeseen käytetään joskus myös suurempia indeksejä. Yleisesti hyväksytään, että tämän toipumisen aiheuttaa metallien rekristallisoituminen $0.3 T_m$:n yläpuolella.

4. POSITRONIANNIHILAATIO

4.1 Vapaan positronin annihilaatio

Saavuttuaan metalliin positroni termalisoituu hyvin nopeasti sironnoissa elektronien kanssa, elää sitten jonkin aikaa termisessä tasapainossa, kunnes vihdoin tuhoutuu annihilaatiossa väliaineen elektronin kanssa. Positroni-elektroni-annihilaatio on relativistinen ilmiö, missä hiukkasten massat muuttuvat sähkömagneettiseksi energiaksi, useimmiten kahdeksi gammakvantiksi. 2γ -annihilaation epärelativistisella rajalla annihilaationopeudeksi saadaan /19/:

$$\lambda = \pi r_0^2 c n_e \quad (7)$$

mikä on riippumaton positronin nopeudesta. Lausekkeessa r_0 on klassinen elektronin säde, c valon nopeus ja n_e elektronitiheys positronin ympärillä. Mitattaessa positronien elin-aikajakautumaa ehjässä kiteessä saadaan tulokseksi eksponentiaalinen jakautuma $e^{-t/\tau}$, missä τ on vapaan positronin annihilaationopeuden λ käänteisarvo. Näin voidaan selvittää positronin kokema elektronitiheys. Se ei kuitenkaan vastaa tasapainotilannetta, sillä positronin ja elektronin vastakkaismerkkisistä varauksista aiheutuva voimakas attraktiivinen Coulombin vuorovaikutus synnyttää positronin ympärille elektronitihentymän, ja positronin varaus varjostuu. Näiden positroni-elektroni-korrelaatioiden laskeminen on monimutkainen monen kappaleen probleema, joka tunnetaan hyvin ainoastaan homogeenisessa elektronikaasussa. Metallien tapauksessa annihilaationopeus voidaan muutaman prosentin tarkkuudella laskea kaavasta:

$$\lambda(n_0) = (2 + 134 n_0) \cdot (n_s)^{-1} \quad (8)$$

n_0 'n dimensio?

missä n_0 on homogeenisen elektronikaasun tiheys /19/.

Annihiloituvan parin kineettinen energia on tyypillisesti muutama elektronivoltti. Massakeskipistekoordinaatistossa annihilaatiogammojen energia on tarkasti $m_0 c^2 = 511 \text{ keV}$, ja ne etenevät vastakkaisiin suuntiin. Parin nollasta poikkeavan impulssin vuoksi suunnat poikkeavat kuitenkin laboratoriokoordinaatistossa vastakkaisesta. Lähtien impulssin säilymislaista saadaan /20/:

$$\theta \approx p_T / m_0 c \quad (9)$$

missä $\pi - \theta$ on gammakvanttien välinen kulma laboratoriokoordinaatistossa ja p_T niiden emittoitumissuuntaa vastaan kohtisuora impulssikomponentti. Tavallisesti θ on hyvin pieni ja yhtälö (9) on voimassa. Koska termalisoituneen positronin impulssi on lähes nolla, voidaan kulmakorrelaatiomittauksin selvittää annihiloituneiden elektronien impulssijakautuma. Kulmakorrelaatiokäyrästä voidaan erottaa sekä parabolinen että Gaussin käyrän muotoinen osa, joista edellinen liitetään positronien annihiloitumiseen johtavuuselektronien kanssa ja jälkimmäinen kuorielektronien kanssa. Näin voidaan määrätä mm. Fermi-energia ja positronin kokema efektiivinen kuorielektronitiheys. Päinvastoin kuin elinaika, kulmakorrelaatio on lähes tunnoton monihiukkasilmiölle.

Annihiloituvan parin liike aiheuttaa myös Dopplersiirtymän emittoituvien kvanttien energiaan laboratoriokoordinaatistossa. Sen suuruudeksi voidaan johtaa /20/:

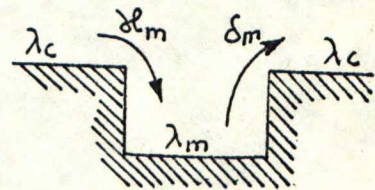
$$\Delta E = c p_L / 2 \quad (10)$$

missä p_L parin painopisteen kvanttien emittoitumissuuntaan oleva impulssikomponentti. Näin ollen myös kvanttien energiaspektri heijastaa impulssijakautumaa, jolloin annihilaatioviivan muodosta voidaan selvittää periaatteessa samat asiat kuin kulmakorrelaatiokäyrästäkin.

4.2 Positronien loukkuuntuminen hilavirheisiin

Jos metallissa ei ole hilavirheitä, positroni kulkee vapaana, mutta jos hila sisältää dislokaatioita, vakansseja tai aukkoja, positroni loukkuuntuu niihin. Tämä johtuu siitä, että tällaisissa aukkotyyppisissä virheissä positroniin kohdistuva metalli-ionien repulsio on pienempi kuin ehjässä kiteessä. Kun defektejä on riittävästi, kaikki positronit annihiloituvat niissä. Ilmiötä voidaan kuvata ns. loukkuuntumismallilla, johon myös positronimittausten tuloksista tehdyt hilavirheiden kvantitatiiviset analyysit perustuvat.

Kuva 3 havainnollistaa loukkuuntumismallin merkintöjä. Siinä kolo esittää defektiä, jonka positroni kokee potentiaaliuoppaana. Virheettömällä alueella positronin annihiloitumisnopeus on λ_c .



KUVA 3. Positronin loukkuuntumismallin merkintöjä.

Oletetaan, että hilassa on m kappaletta erilaisia virheitä, joihin positroni voi aikayksikössä loukkuuntua todennäköisyydellä \mathcal{L}_m . Tämä on suoraan verrannollinen virheiden m tiheyteen c_m , ts. $\mathcal{L}_m \approx c_m \nu_m$, missä ν_m on ominaisloukkuuntumisnopeus. Defektissä positroni annihiloituu nopeudella λ_m tai karkaa sieltä todennäköisyydellä δ_m . Viimeksi mainittu on tavallisesti pieni /21,22/, ja jatkossa onkin oletettu $\delta_m = 0$. Kun vapaiden ja virheeseen m loukkuuntuneiden positronien suhteellista lukumäärää merkitään vastaavasti n_c :llä ja n_m :llä, voidaan loukkuuntumisyhtälöt kirjoittaa muodossa /22/:

$$\begin{cases} \frac{dn_c}{dt} = -(\lambda_c + \sum_m \mathcal{L}_m) n_c \\ \frac{dn_m}{dt} = -\lambda_m n_m + \mathcal{L}_m n_c \end{cases} \quad (11)$$

Hetkellä $t = 0$ oletetaan kaikkien positronien olevan vapaita. Alkuehdoilla $n_c(0) = 1$ ja $n_m(0) = 0$ saadaan yhtälöryhmän ratkaisuksi positronien lukumäärä hetkellä t :

$$\begin{aligned} n(t) &= n_c(t) + \sum_m n_m(t) \\ &= \left(1 - \sum_m \frac{\lambda_m}{\Gamma - \lambda_m}\right) e^{-\Gamma t} + \sum_m \frac{\lambda_m}{\Gamma - \lambda_m} e^{-\lambda_m t} \end{aligned} \quad (12)$$

missä on merkitty:

$$\Gamma = \lambda_c + \sum_m \lambda_m \quad (13)$$

Yhtälössä (12) esiintyy siis $(m+1)$ eksponenttitermiä, joista ensimmäinen häviää loukkuuntumistaajuuksien λ_m kasvaessa siihen liittyvän elinajan $1/\Gamma$ samalla pienentyessä. Kun taas kaikki $\lambda_m \approx 0$, jää jäljelle vain ensimmäinen termi. Nyt siihen liittyy elinaika $1/\lambda_c$ vastaten vapaan positronin annihilaatiota.

Positronin elinaikamittaus antaa hetkellä t havaittavien annihilaatiokvanttien lukumäärän eli mittaa positronien häviämisenopeutta $-dn(t)/dt$. Näinollen keskimääräiseksi elinajaksi saadaan ottamalla huomioon $n(0) = 1$ ja $n(\infty) = 0$:

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= \int_0^{\infty} t \cdot \left[-\frac{dn(t)}{dt}\right] \cdot dt \\ &= \int_0^{\infty} n(t) dt \\ &= \frac{1}{\Gamma} \left(1 - \sum_m \frac{\lambda_m}{\Gamma - \lambda_m}\right) + \sum_m \frac{1}{\lambda_m} \cdot \frac{\lambda_m}{\Gamma - \lambda_m} \end{aligned} \quad (14)$$

mihin sijoittamalla Γ :n lauseke (13) sekä $\lambda_c = 1/\tau_c$ ja $\lambda_m = 1/\tau_m$ päädytään lopputulokseen:

$$\bar{\tau} = \tau_c \frac{1 + \sum \lambda_m \tau_m}{1 + \sum \lambda_m \tau_c} \quad (15)$$

Elinaikamittauksista saadaan eri elinaikamoodien suhteelliset osuudet, jotka ovat suoraan lausekkeen (14) eksponentti-termien edessä olevat kertoimet, eli

$$I_m = \frac{\lambda_m}{\Gamma - \lambda_m} = \frac{\lambda_m}{\lambda_c + \sum_m \lambda_m - \lambda_c} \quad (16)$$

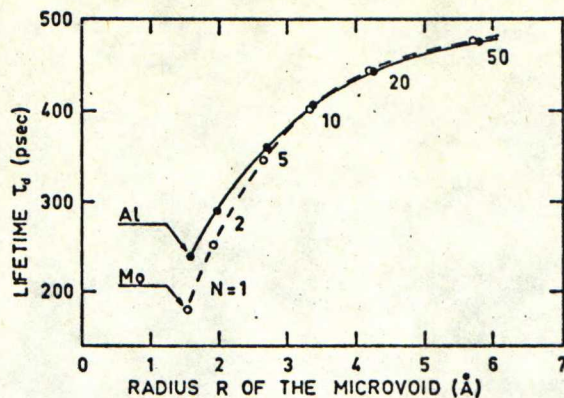
Sen sijaan kulmakorrelaatio ja Doppler-leviäminen kuvaavat suoraan defekteihin loukkuuntuneiden positronien osuuksia, siis suureita

$$I'_m = \frac{\lambda_m}{\lambda_c + \sum_m \lambda_m} \quad (17)$$

Yhtälöistä (16) tai (17) voidaan kukin λ_m ratkaista elinaikojen, intensiteettien ja toisten loukkuuntumistodennäköisyyksien funktiona. Näin mittaustuloksista saadaan λ_m :n kautta määrättyä kyseinen defektitiheys $c_m = \lambda_m / \gamma_m$.

4.3 Hilavirheiden tutkiminen positroneilla

Kuten edellä on todettu, positronit loukkuuntuvat dislokaatioihin, vakansseihin ja vakanssikertymiin, mutta ovat tunteettomia välisijatyypisille hilavirheille tarjoten näin mahdollisuuden defektien selektiiviseen seuraamiseen. Loukkuuntuneen positronin elinaika on pidempi kuin vapaan, sillä mainittujen hilavirheiden alueella elektronitiheys on pienempi. Eri hilavirheissä annihiloituneiden positronien elinajat tunnetaan useissa metalleissa hyvin sekä runsaista koetuloksista että lähinnä tiheysfunktionaaliformalismia soveltavista teoreettisista laskuista /19/. Suurimassa osassa metalleista yhtäpitävyys teorian ja koetulosten kanssa on ollut hyvä. Tyypillinen elinajan kasvu positronin loukkuuntuessa vakanssiin tai dislokaatioon on 30 - 50 %.

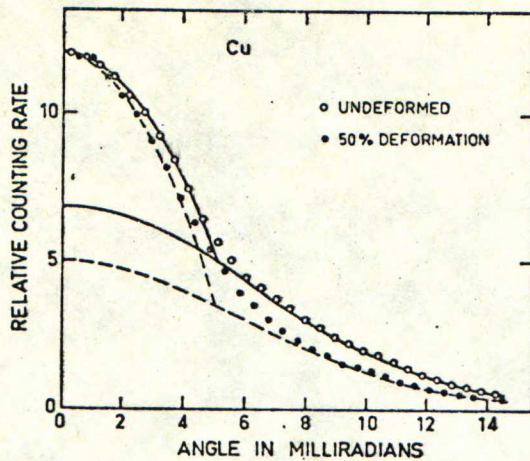


KUVA 4. Teoreettisesti laskettu positronin elinaika alumiinin ja molybdeenin mikroaukossa aukon säteen funktiona. N on vakanssien lukumäärä aukossa /7/.

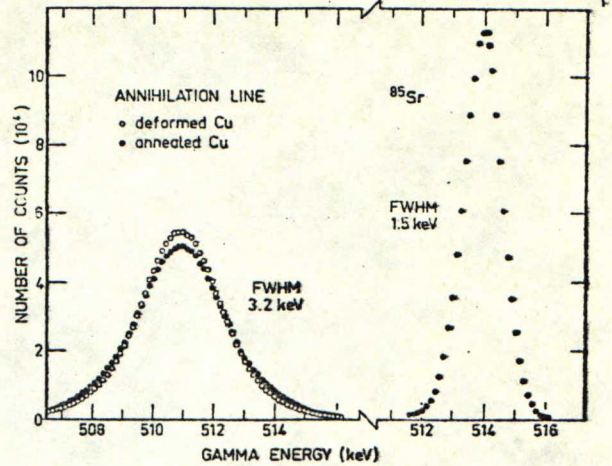
Kuva 4 esittää mikroaukkoon loukkuuntuneen positronin teoreettisesti laskettua elinaikaa aukon koon funktiona alumiinissa ja molybdeenissa /7/. Muissakin metalleissa käyttäytyminen on samanlainen; elinaika kasvaa aluksi voimakkaasti vakanssien lukumäärän kasvaessa ja saturoituu lopulta suurissa aukoissa n.500 ps:iin. Tällöin positroni tuntee defektin vain metallin sisäisenä pintana. Elinaikaspektrin muuttumista erilaisia hilavirheitä sisältävissä näytteissä on vielä jäljempänä demonstroitu kuvissa 12 ja 19.

Sen lisäksi, että loukkuuntunut positroni kokee ympärillään keskimääräistä pienemmän elektronitiheyden, on myös valenssielektronien suhteellinen määrä kuorielektroneihin nähden kasvanut. Nämä aiheuttavat selvästi havaittavat muutokset sekä positronin kulmakorrelaatiokäyrään että annihilaatioviivaan, kuten kuvan 5 muokatussa kuparissa mitatut tulokset osoittavat. Molemmat käyrät pyrkivät siis defektien vaikutuksesta kapenemaan.

Elinaikamittauksin voidaan selvittää defektien laatu ja aukoista myös niiden koko. Lisäksi virheissä annihiloituneiden positronien osuudesta saadaan loukkuuntumismallin avulla selville defektitiheys. Kulmakorrelaatiokäyrän ja



(a)



(b)

KUVA 5. (a) Muokkauksen vaikutus positronin kulmakorrelaatiokäyrään kuparissa. Käyrät on jaettu paraboliseen ja Gaussin käyrän muotoiseen osaan /20/.

(b) 511 keV:n annihilaatioviivan Doppler-leviäminen muokatussa ja hehkutetussa kuparissa. Oikealle on myös piirretty ^{85}Sr -isotoopin monoenergeettinen fotopiikki. Käyrät on normeerattu pinta-aloiltaan yhtäsuuriksi /24/.

annihilaatioviivan muutoksista voidaan periaatteessa selvittää samat asiat. Useimmiten näissä kuitenkin tyydytään vain seuraamaan yhtä käyrän muotoa kuvaavaa parametria, jonka avulla saadaan tietoa defektien määrästä ja osittain myös laadusta.

Positronin ominaisloukkuuntumisnopeutta ν ei toistaiseksi tunneta kovin tarkasti, mikä johtuu lähinnä absoluuttisten defektikonsentraatioiden vaikeasta määrittämisestä. Viitteessä /19/ sille on annettu kokeellisia arvioita eri metalleissa erilaisiin hilavirheisiin. Viimeaikaiset teoreettiset tarkastelut /27/ ovat osoittaneet, että loukkuuntumisnopeus vakanssikertymään on aluksi suoraan verrannollinen vakanssien lukumäärään N kertymässä ja lähestyy suurissa aukoissa ($N > 50$) pintatilan loukkuuntumisnopeutta, eli $\nu \propto N^{2/3}$.

Positroniannihilaatiotekniikkaa voidaan käyttää sekä isokronisiin että isotermisiin mittauksiin, joten myös havaittujen ilmiöiden aktivaatioenergiat voidaan määrittää. Joissakin tapauksissa myös dynaaminen seuraaminen on mahdollista. Menetelmä on ainetta rikkomaton eikä vaadi erityistä näytteenvalmistustekniikkaa. Lisäksi positronin kantama metalleissa on n. 0.1 - 0.5 mm, mikä tekee luotettavien tilavuuskeskiarvojen saamisen mahdolliseksi.

Elinaika- ja annihilaatioviivamittauksia vaikeuttaa säteilyvaurioita tutkittaessa näytteen aktivoituminen, koska mittauksissa käytettävien detektoreiden pulssitaajuudet pyrkivät kasvamaan aiheuttaen samalla taustan kasvua mitaustuloksiin. Kulmakorrelaatiomittauksissa tätä vaikeutta ei ole. Annihilaatioviivanmittausta lukuunottamatta positronimenetelmät eivät pysty nopeudessa kilpailemaan esimerkiksi resistiivisyyden mittaamisen kanssa. Elinaikaan liittyen kannattaa vielä mainita ne ongelmat, joihin törmätään yritettäessä sovittaa mitattuihin elinaikaspektreihin positronin elinaikajakautumaa kuvaava, usein monesta komponentista koostuva eksponenttifunktio.

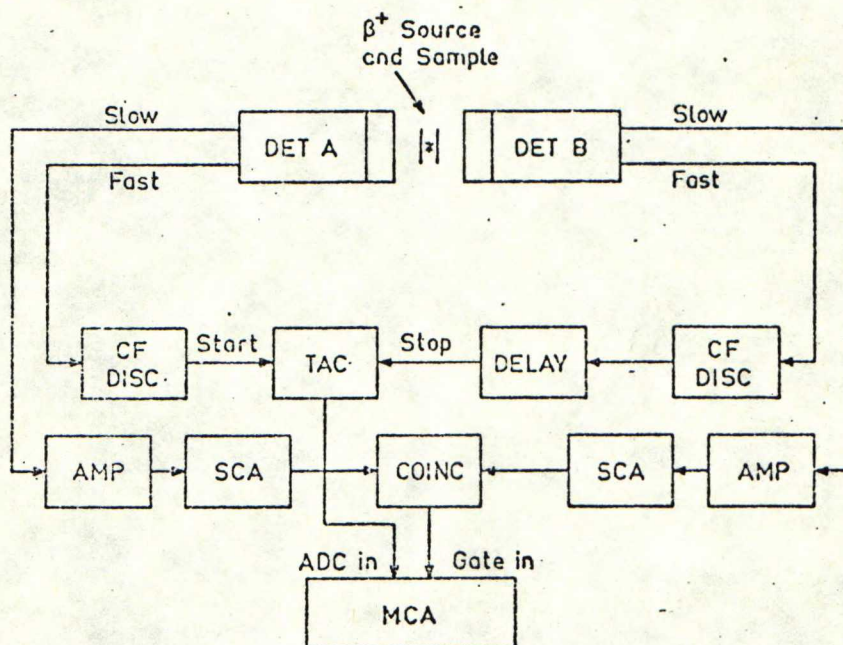
Positroniannihilaation käyttö hilavirhetutkimuksessa on jatkuvasti yleistynyt. Aihetta käsittelevää kirjallisuuttakin on ilmestynyt melko runsaasti, esimerkiksi viitteet /20,23 - 26/.

5. MITTAUSLAITTEISTO

5.1 Elinaikalaitteisto

5.1.1 Elinaikamittausten periaate

Positronin elinaikamittaukset perustuvat β^+ -hajonnan yhteydessä syntyvän ytimen viritystilan lähes välittömään laukeamiseen γ -transition kautta. Koska positronin elinaika on tyypillisesti noin satakertainen verrattuna tämän viritystilan elinikään, voidaan emittoituvaa γ -säteilyä pitää positronin syntymisen aikamerkkinä. Tieto positronin tuhoutumisesta saadaan annihilaatiokvantin kautta. Kun positronilähde ympäröidään tutkittavalla aineella, tapahtuu suurin osa annihilaatioista halutussa materiaalissa.



KUVA 6. Kaaviokuva positronin elinaikalaitteistosta.

(Lyhennykset: DET = detektori, CF DISC = vakio-morto-osadiskriminaattori, TAC = aika-amplitudimuunnin, AMP = lineaarivahvistin, COINC = koinsidenssiyksikkö, SCA = yksikanava-analysaattori ja MCA = monikanava-analysaattori.)

Elinaikamittauksissa, käytettävää "nopea-hidas"-koinssidenssisysteemiä esittää kuva 6. Detektorin A, ns. "start"-detektorin energiainformaation sisältävä hidas pulssi vietään muokkaavan vahvistimen kautta yksikanava-analysointiin (SCA) ja edelleen koinssidenssiyksikköön. "Start"-kanavan SCA on viritetty havaitsemaan ainoastaan positronin syntymämerkkeinä toimivat ydingammat. Detektorin B, "stop"-detektorin on identtinen "start"-detektorin kanssa. Sen hidas pulssi johdetaan vahvistimen ja annihilaatiogammoille viritetyn yksikanava-analysointin kautta koinssidenssiyksikköön. Mikäli saapuneet pulssit ovat peräisin samasta β^+ -hajonnasta, koinssidenssiehto täyttyy ja ulostulopulssi avaa monikanava-analysointin (MCA) sisäänmenon.

Detektoreiden nopeat pulssit, joita käytetään aika-merkkeinä, vietään diskriminaattoreiden kautta aika-amplitudimuuntimeen (TAC), jonka ulostulopulssin korkeus on verrannollinen sisäänmenojen aikaeroon. Mikäli hitaan kanavan koinssidenssiehto on täyttynyt, pääsee TAC:n positronin elinaikaan verrannollinen ulostulopulssi monikanava-analysointiin, jonka muistiin näin kertyy annihiloituneiden positronien elinaikajakautuma.

Nopean kanavan diskriminaattoreiden tehtävänä on toisaalta muokata valomonistinputken nopeasta pulssista TAC:lle sopiva, oikein ajoitettu pulssi ja toisaalta diskriminoida aika-amplitudimuuntimen sisäänmenosta liian matalat pulssit. Diskriminaatiotason määrää vastaavan hitaan kanavan SCA:n energiaikkunan alaraja.

TAC-MCA-systeemissä esiintyy usein epälineaarisuutta varsinkin aika-asteikon alkupäässä. Sen vuoksi "stop"-kanavassa käytetään diskriminaattorin ja TAC:n välissä viivettä, jonka avulla aika-asteikon nollakohtaa voidaan siirtää niin, että merkitsevin osa spektristä joutuu lineaariselle alueelle.

Laitteiston suorituskykyä kuvaa resoluutio, joka määritellään ideaalisen koinssidenssilähteen emittoimien kvanttien

aikaerospektrin puoliarvovoleveytenä (FWHM). Se riippuu mm. detektoreista, nopean kanavan diskriminaattoreista ja hitaan kanavan energiaikkunoista. Sen sijaan TAC:n vaikutus aikaresoluutioon on vähäinen. Nykyisin on mahdollista saavuttaa noin 170 ps:n aikaresoluutio käyttäen hitaassa kanavassa 30% energiaikkunoita /28/.

5.1.2 Detektorit

Tämän diplomityön puitteissa rakennettiin positronin elinaikamittauksiin soveltuvat detektorit. Tyypillisenä koinsidenssimittauksena elinaikamittaus vaatii pitkän mittausajan, minkä lyhentämiseksi detektoreista pyrittiin tekemään mahdollisimman efektiiviset. Positronin elinaika metallissa on tavallisesti 100 - 200 ps, joten rakennetuilta detektoreilta vaadittiin myös hyvää aikaresoluutiota.

Detektoreissa käytettiin muovisia tuikepäitä NE 111 ($\varnothing 1.0" \times 1.0"$), koska NaI-tuiketeiden tai puolijohdedetektoreiden avulla ei saavuteta sitä aikaresoluutiota, mitä elinaikamittaukset metallissa vaativat /29/. Haittana tuikemuoveja käytettäessä on niiden lähes olematon energiaresoluutio ja verrattain huono efektiivisyys.

Valomonistinputkiksi sijoitettiin nopeat Philips XP2020 putket. Niihin rakennettiin jännitteenjakoketjut ajatellen nimenomaan detektoreiden käyttöä ajoittaviin mittauksiin. Viitteessä /30/ on kerrottu, kuinka jännitteenjako vaikuttaa valomonistinputken ominaisuuksiin. Samalla siinä on yksityiskohtaisesti selostettu rakennetut jännitteenjakoketjut.

Elinaikamittauksissa tarvitaan ajoitukseen käytettävän nopean negatiivisen anodipulssin lisäksi myös energiainformaation sisältävä hidas pulssi. Se otettiin ulos toiseksi viimeiseltä dynodilta. Pulssin vahvistamiseksi ja muokkamiseksi NIM-moduleille sopivaksi rakennettiin yksittäisistä transistorivahvistusasteista esivahvistin. Myös siitä, samoin

kuin muista detektoreihin liittyvistä kysymyksistä löytyy tarkempi kuvaus viitteestä /30/.

5.1.3 Muu laitteisto

Elinaikamittauksia varten koottiin kuvan 6 mukainen "nopea-hidas"-koinssidenssisysteemi käyttäen alla lueteltuja kaupallisia NIM-moduleja:

- CF-diskriminaattorit	ORTEC 473 ja ORTEC 473A
- aika-amplitudimuunnin	ORTEC 437A
- lineaarivahvistimet	ORTEC 485
- yksikanava-analysaattorit	ORTEC 551
- koinssidenssiyksikkö	ORTEC 414
- nanosekunttiviive	ORTEC 425A
- monikanava-analysaattori	ND 100 (4k)

Laitteistossa käytettiin siis CF-diskriminaattoreita, joissa ulostulon ajoitus määräytyy sen ajankohdan mukaan, jolloin sisäänmenopulssi on tietyn vakiomurto-osan päässä maksimistaan. Näiden avulla voidaan elinaikalaitteistolla saavuttaa suhteellisen hyvä aikaresoluutio suurillakin energiaikkunoilla.

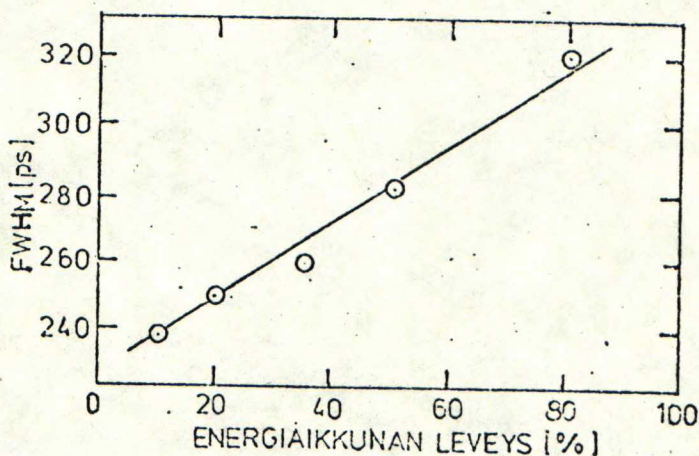
Rakennettua laitteistoa testattaessa havaittiin diskriminaattoreiden aiheuttavan suurilla pulssitaajuuksilla elinaikaspektriin ylimääräiset sivumaksimit noin neljän nanosekunnin päähän spektrin huipusta. Virhetoiminnan todettiin johtuvan erään komparaattorin värähtelemisestä CF-haarassa. Kuinka tämä aiheutti virheellisesti ajoitetun ulostulon ja kuinka virhetoiminta kyettiin estämään, on kerrottu kirjallisuusviitteessä /30/.

5.1.4 Elinaikalaitteiston suorituskky

Positronin elinaikalaitteiston aikaresoluutio voidaan mitata ^{60}Co :n avulla, koska se on lähes ideaalinen koinssilähde. Resoluutiomittauksissa energiaikkuna saate- taan valita monella eri tavalla. Tässä työssä ikkunoiksi valittiin ^{22}Na -ikkunat, eli "start"-kanavan SCA viritettiin positronilähteen ydingammojen ja "stop"-kanavan SCA annihilaatiogammojen Compton-reunalle. Toinen usein käytetty tapa on virittää SCA:t vastaamaan ^{60}Co -lähteen gammakvanttien energioita. Tällöin resoluutioksi saadaan yleensä parempia arvoja, mutta tulos ei kerro suoraan mittauksissa vallitsevaa todellista aikaresoluutiota.

Aluksi tutkittiin detektoreiden suurjännitteen vaikutusta. Aikaresoluutiolla havaittiin olevan laakea minimi jännitealueella -2.0 ...-2.1 kV /30/.

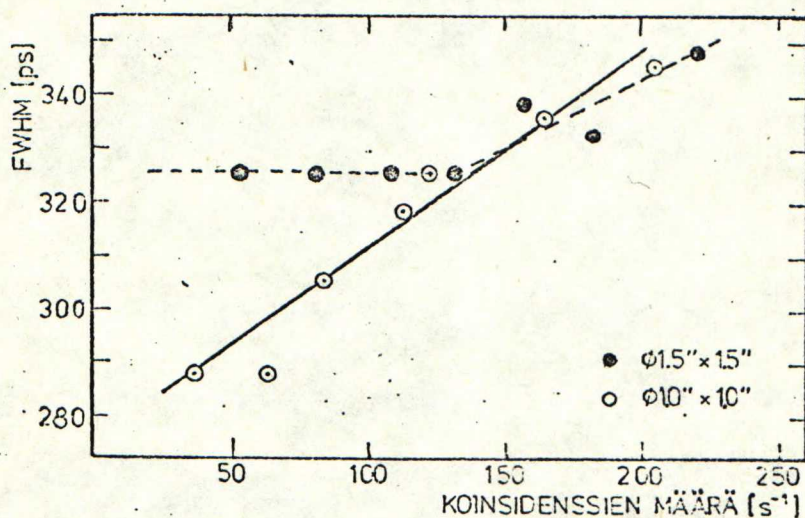
Yksikanava-analysaattoreiden energiaikkunoiden leveyden vaikutusta aikaresoluutioon esittää kuva 7. Siinä ikkunoiden leveys on annettu prosentteina ylärajasta. Efektiiä



KUVA 7. Elinaikalaitteiston aikaresoluution riippuvuus yksikanava-analysaattoreiden energiaikkunoiden leveydestä. Ikkunaleveys on annettu prosentteina energiaikkunan ylärajasta.

tutkittaessa muutettiin molempien yksikanava-analysaattoreiden asetuksia. Hyvin kapeilla ^{22}Na -ikkunoilla laitteistolla voitiin siis saavuttaa n. 240 ps:n aikaresoluutio. Elin-aikamittauksissa näin kapeaa energia-aluetta ei kuitenkaan pienen laskentataajuuden vuoksi kannata käyttää, vaan ikkunoita on levitettävä. Tällöin resoluutio huononee kuvan 7 mukaisesti. Elin-aikamittauksissa käytettävät energiaikkunat määräytyvätkin kompromissina halutun resoluution ja laskentataajuuden välillä. Tässä työssä käytettiin noin 300 ps:n aikaresoluutiota.

Laitteiston efektiivisyyttä yritettiin parantaa käyttämällä suurempaa tuikemuovia ($\phi 1.5'' \times 1.5''$) "start"-detektorissa. Suoritetuissa resoluutiokokeissa kuitenkin havaittiin, että aikaresoluutio huononi tällöin voimakkaasti. Samaa laskentataajuuteen ja parempaan aikaresoluutioon päästiin käyttämällä pienempiä tuikemuoveja, kun yksikanava-analysaattoreiden energiaikkunoita levitettiin. Kuva 8 sel-



KUVA 8. Tuikepään koon vaikutus aikaresoluutioon. Levittämällä energiaikkunaa voidaan pienemmällä tuikeki-teellä saavuttaa sama pulssitaajuus, mutta parempi resoluutio kuin käyttämällä suurempaa kidettä ja kapeata energiaikkunaa.

ventää tilannetta. Tulosten perusteella elinaikalaitteistossa päädyttiin käyttämään $\varnothing 1.0'' \times 1.0''$ tuikemuoveja.

. Aika-asteikko kalibroitiin aikakalibraattorin ja dispersiovahvistimen avulla. Kalibraattorin tarkkuus oli 0.005 %. Sen sijaan dispersiovahvistimen vahvistus ei ollut tarkalleen yksi, vaan saatu kalibrointitulokseksi oli jaettava luvulla 1.01 (kokeellinen arvo /31/). Koska vahvistin levitti aikakalibraattorin ulostulospektriä, voitiin huippujen kanavaväli määrittää tarkasti painopisteiden avulla. Mitattua tulosta, 48.5 ps/kanava, voidaan pitää ainakin prosentin tarkkuudella oikeana.

Laitteiston lineaarisuutta testattiin mittaamalla ns. satunnaistaustaa: TAC:n start-sisäänmenoon johdettiin detektorin pulssit ja stop-sisäänmenoon syötettiin tasaista pulssijonoa pulssigeneraattorista. Pulssitaajuuksia säädettiin mittaustapahtumaa vastaavaksi. Näin saadun spektrin pitäisi täysin lineaarisessa systeemissä olla tasainen. Elinaikasppektrin merkitsevä osa siirrettiin nopean kanavan nanosekunttiviiveen avulla alueelle, jossa lineaarisuus havaittiin parhaaksi.

Hyvän stabiilisuuden saavuttamiseksi laitteisto pidettiin jatkuvasti kytkettynä käyttöjännitteeseen ja se oli sijoitettuna vakioilmastoituun huoneeseen. Monikanava-analysaattorin ADC:n nollakohta tarkastettiin kerran päivässä. Tällöin ei säätötarkkuuden rajoissa sen voitu havaita ryömineen. Yksikanava-analysaattoreiden ja aika-amplitudimuuntimen pulssitaajuuksia sekä koinssidenssitaajuus mitattiin ennen ja jälkeen jokaisen elinaikamittauksen, jolloin kokeen aikana laitteistossa tapahtunut ryömintä olisi paljastunut.

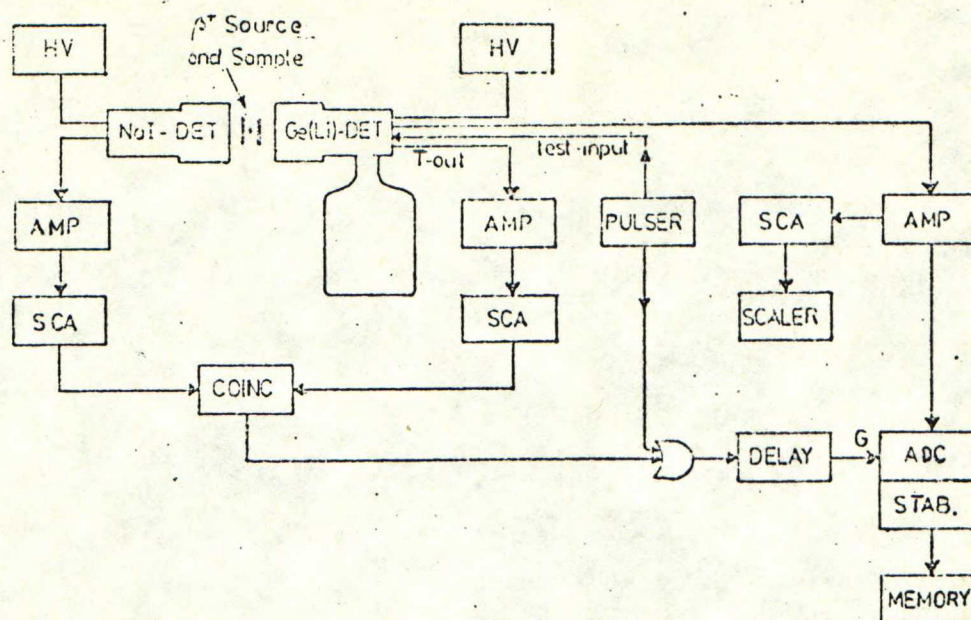
5.2 Doppler-laitteisto

Annihiloituvan positroni-elektroniparin painopisteen liike aiheuttaa Doppler-siirtymää emittoituvien annihilaatiokvanttien energioihin. Tämä voidaan havaita hyväresoluutioisella Ge(Li)-puolijohdedetektorilla. Tällöin annihilaatioviiva on leveämpi kuin luonnollinen viivanleveys edellyttää, kuten kuva 5(b) sivulla 26 osoittaa.

Muutokset annihilaatioviivan muodossa ovat pieniä, minkä vuoksi laitteiston stabiilisuus on ratkaisevassa asemassa. Täysin konventionaalisella gammaspektroskooppisella laitteistolla ei saavuteta luotettavia tuloksia detektoreiden ja vahvistimien vahvistusten ja monikanava-analysaattorin nollapisteen ryöminnän vuoksi. Sen tähden laitteistoon on lisättävä digitaalinen spektrinstabilisaattori, joka pyrkii kompensoimaan mahdolliset ryöminnät. Ideaalinen stabilisointimenetelmä on käyttää ns. kaksipistestabilisointia: käytetään kahta eri referenssiipiikkiä, lähellä mitattavaa energiaa olevaa vahvistusstabilointireferenssiä ja lähellä energian nollakohtaa olevaa nollapistereferenssiä. Aikaisemmissa Doppler-mittauksissa ei ole ollut käytettävissä tähän tarvittavaa laajamuistista monikanava-analysaattoria, miksi on jouduttu tyytymään ainoastaan vahvistusstabilointiin /32/. Nyt tarvittava analysaattori oli saatavilla, joten tässä yhteydessä päätettiin kokeilla kaksipistestabilointia käyttäen vahvistusreferenssinä itse annihilaatioviivaa.

Neutronisäteilytys aktivoi näytteen, mikä aiheuttaa ylimääräistä taustasäteilyä ja vähentää siten Doppler-leviämistä kuvaavien parametrien luotettavuutta. Siksi tavanomaiseen laitteistoon lisättiin koinssidenssiipiiri, jonka avulla suurin osa taustasta voitiin eliminoida.

Kuvan 9 lohkokaavio esittää koottua Doppler-laitteistoa. Ge(Li)-detektorin (ORTEC vip series 17-2282) negatiivinen ulostulopulssi vietiin korkealaatuiseen spektrosko-



KUVA 9. Kaaviokuva työssä käytetystä Doppler-laitteistosta. (Lyhennyksissä käytetty kuvan 6 merkintöjä; lisäksi HV = suurjännitelähde, ADC = analogia-digitaalimuunnin ja STAB = spektrinstabilisaattori.)

piavahvistimen (ORTEC 472) kautta analogia-digitaalimuuntimeen (ND 100 MHz). Stabiloinnin vahvistusreferenssinä käytettiin itse annihilaatioviivaa. Nollareferenssin saamiseksi ajettiin pulssigeneraattorista (ORTEC 448) vakiotaajuudella (100 Hz) vakiosuuruista positiivista pulssia (7 mV) detektorin esivahvistimeen. Pulssitaajuus ja amplitudi olivat valittu siten, että referenssipiikkien pulssitaajuudet olivat yhtäsuuret ja nollareferenssi tuli mahdollisimman pienelle kanavaluvulle kuitenkin riittävästi kohinan yläpuolelle.

Taustan eliminoimiseksi laitteistoon lisättiin tavanomainen koinssidenssiipiiri. Toisena detektorina käytettiin 3" x 3" NaI-detektoria ja tätä vastaavan SCA:n (ORTEC 420) ikkuna pidettiin leveänä, millä toimenpiteillä oli tarkoituksena lisätä laitteiston efektiivisyyttä. Ge(Li)-detektorin pulssi saatiin "T-out"-ulostulosta. Tämä johdettiin laboratoriossa rakennettuun ajoittavaan yksikanava-analy-

saattoriin, mikä oli viritetty vain annihilaatiogammoille. Koinssidenssiyksikön (ORTEC 414A) ja pulssigeneraattorin ulostulot liitettiin T-kappaleen avulla ja vietiin viiveen kautta ADC:lle, jossa ne avasivat ADC:n portin ja päästivät läpi halutut sisäänmenot, siis annihilaatiogammojen ja pulssigeneraattorin aiheuttamat energiapulssit. Ajoituksen onnistumiseksi koinssidenssiyksikön ulostulopulssin pituutta jouduttiin kasvattamaan 2.5 μ s:iin.

Spektroskopiavahvistin viritettiin siten, että se minimoi mittausten pulssitaajuudella laitteiston energiarisoluution. Tämä mitattiin kolmella eri gammalähteellä, jolloin tuloksiksi saatiin:

- ⁸⁵ Sr	(514 keV)	1.5 keV
- ¹³⁷ Cs	(662 ")	1.6 "
- ⁶⁰ Co	(1330 ")	1.9 "

Laitteisto oli sijoitettu vakioilmastoituun huoneeseen. Stabiilisuuden edelleen parantamiseksi mittauksissa käytettiin jatkuvasti samaa mittausgeometriaa ja pulssitaajuutta. Ennen lopullista koetta laitteiston stabiilisuutta testattiin mittaamalla annihilaatioviivan leveneminen samassa näytteessä useaan kertaan peräkkäin. Tällöin havaittiin, että kokonaisu-hajonta Doppler-leviämistä kuvaavassa parametrissa oli noin 1.5 -kertainen verrattuna puhtaasti tilastolliseen virheeseen, eli laitteiston ryömimisestä aiheunut virhe oli statistisen hajonnan suuruusluokkaa. Varsinaisia mittauksia suoritettaessa ennen kutakin mittausta säädettiin ADC:n nollakohta, vahvistimen ulostulon DC-taso ja pulssitaajuus annihilaatioviivan kohdalla. Lisäksi tarkastettiin vahvistimen kohinataso ja "pole zero cancellation". Pulssitaajuutta valvottiin mittauksen aikana, samoin stabilisaattorin vertailurekisterin sisältöä osoittavaa mittaria.

5.3 Positronilähde

Positronilähteenä sekä elinaika- että Dopplermittauksissa käytettiin ^{22}Na -isotooppia. Lähde valmistettiin ohuelle (1.14 mg/cm^2) Ni-kalvolle haihduttamalla $^{22}\text{NaCl}$ -liuosta. Kalvon pinnalle oli höyrystetty ohut kultakerros estämään suolan syövyttävää vaikutusta. Haihdutuksen jälkeen kalvo taitettiin kullatut pinnat vastakkain, jolloin natriumsuola jäi sen väliin.

Lähde asetettiin kahden metallinäytteen väliin ja "voileipä" teipattiin kiinni. Näytteet sijoitettiin detektoreiden väliin mahdollisimman suuren laskentataajuuden saamiseksi.

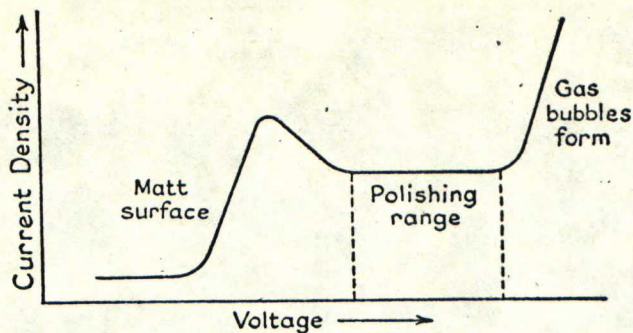
Positronilähteen aktiivisuus vaihteli eri mittaussarjoissa välillä $5 - 10 \mu\text{Ci}$. Vaikka pulssitaajuus kasvaakin lähteen aktiivisuuden myötä, mittauksissa ei ole syytä käyttää liian voimakasta lähdettä, koska tällöin satunnaiskoin-sidenssien lisääntymisen vuoksi taustan ja elinaikaspektrin huipun pulssimäärien suhde suurenee aiheuttaen epämääräisyyttä eliaikaspektriin. Tässä työssä suoritetuissa mittauksissa suhde oli 10^{-4} , aktivoituneilla näytteillä hieman suurempi.

6. NÄYTTEIDEN VALMISTUS JA KÄSITTELY

6.1 Näytteiden valmistus

Idea tässä diplomityössä suoritettuihin positronin elinaikamittauksiin kylmämuokatuissa nikkeleissä saatiin G. Dlubekilta Martin Luther Yliopistosta Itä-Saksasta. Hän toimitti myös osan tarvitsemistamme näytteistä: Ni+0.03 at% Sb ja Ni+0.10 at% Sb. Puhdas nikkeli (99.998%) hankittiin Koch-Light LTD-yhtiöltä Englannista. Kylmämuokaus tehtiin valssaamalla TKK:n vuoriosastolla: Aluksi valssi ja näytteet pestiin huolellisesti alkoholilla, jonka jälkeen näytteet upotettiin nestetyppeen. Yksitellen ne valssattiin hyvin pienin deformaatioaskelin (2 - 5 % paksuusreduktio kerrallaan) ja jokaisen valssauksen jälkeen niitä pidettiin nestetypessä jonkin aikaa. Näin näytteet voitiin muokata aina 90 %:iin saakka ilman, että näytteiden lämpötila kasvoi yli huoneen lämpötilan. Kylmämuokattuja näytteitä säilytettiin koko ajan nestetypessä, josta ne poistettiin vain silloin, kun näytteistä leikattiin mittauksiin sopivat kappaleet. Näyte koko oli $10 \times 10 \times 0.35 \text{ mm}^3$. Ennen mittauksia näytteet vielä kiillotettiin elektrolyytisesti -30°C :n lämpötilassa.

Säteilyvauriomittauksissa käytetyt erittäin puhtaat metallit hankittiin Koch-Light LTD -yhtiöltä. Epäpuhtaana rautana käytettiin kaupallista Armco-rautaa. Näytteiden puhtausaste ja tärkeimmät epäpuhtaudet selviävät liitteestä 1, missä on tarkasteltu näytteiden aktivoitumista neutronisäteilytyksessä. Näytteet valssattiin ensin 0.5 mm paksuiksi kiinnittäen puhtauteen jälleen suurta huomiota. Aktivoitumisen vuoksi niistä tehtiin hieman Ni-näytteitä pienempiä ($8 \times 8 \times 0.5 \text{ mm}^3$). Palaset kiillotettiin elektrolyytisesti ja rekrystallisoitiin 10^{-5} torrin tyhjiössä. Rekrystallisoitilämpötilana alumiinille ja kuparille käytettiin



KUVA 10. Elektrolyysin virtatiheyden jänniteriippuvuus ja kiillotusalue /33/.

550 °C ja raudoille 850 °C. Tämän jälkeen näytteet kiillotettiin uudestaan pintaan mahdollisesti syntyneiden oksidien ja muiden epäpuhtauksien poistamiseksi.

Työn puitteissa mitattiin myös joukko metallinäytteitä, jotka oli toimittanut V.S.Mikhalenkov Ukrainan Tiedeakatemian Metallifysiikan Instituutista Kiovasta. Näytteet olivat valmiiksi käsiteltyjä, joten ennen mittauksia ne vain pestiin huolellisesti alkoholilla.

6.2 Elektrolyyttinen kiillotus

Elektrolyyttisen kiillotuksen periaatteet ovat samat kaikille metalleille. Kiillotettava näyte sijoitetaan sopivaan liuokseen anodiksi ja katodiksi valitaan riittävän jalo metalli, esim. platina, mikä ei syövy happoliuoksessa. Kun elektrodien välistä potentiaalia kasvatetaan, käyttäytyy piirissä kulkeva virta kuvan 10 mukaisesti. Pienillä jännitteillä virta kasvaa potentiaalin myötä, ja näytteen pinta muuttuu harmaaksi. Nostettaessa jännitettä saavutetaan tilanne, jossa virta ei oleellisesti kasva. Tämä jännitealue on oikea metallien elektrolyyttiseen kiillottamiseen; näytteen pinta tulee tasaiseksi ja kirkkaaksi /33/. Tätä suuremmilla jännitteillä alkaa kaasukuplien muodostus, mikä aiheuttaa epätasaisen, joskin melko kiiltävän pinnan.

Kiillotukseen tarvittava aika riippuu virtatiheydestä. Yleensä parhaaseen tulokseen päästään silloin, kun se pidetään pienenä, tyypillisesti 30 mA/cm^2 . Tällöin kiillotus kestää 15 - 30 minuuttia. Tulos ei kuitenkaan ratkaisevasti huonone virran tiheyden kasvaessa; niinpä tässä työssä näytteitä kiillotettiin 1 - 3 minuuttia virtatiheydellä $300 - 500 \text{ mA/cm}^2$.

Kiillotuksen jälkeen näytteet on huuhdottava huolellisesti. Tämä tapahtuu joko alkoholissa tai tislatussa vedessä näytteestä ja happoliuksesta riippuen.

Taulukkoon 1 on koottu tämän diplomityön elektrolyyttisistä kiillotuksista tärkeimmät tiedot. Liuokset saatiin kirjallisuusviitteestä /33/. Taulukkoon merkitty kiillotusjännite U_k on vain ohjeellinen arvo; ennen varsinaiseen kiillotukseen ryhtymistä on mitattava kuvan 10 mukainen jännite-virta-käyrä uudelleen, sillä optimaalinen jännite riippuu suuresti liuoksen väkevyydestä ja puhtaudesta.

TAULUKKO 1. Eri metallien elektrolyyttisessä kiillotuksessa käytetyt elektrolyyttiliuokset, kiillotusjännitteet U_k ja -lämpötilat T_k sekä kiillotuksen jälkeiset huuhteluaineet.

METALLI	LIUOS	U_k (V)	T_k (°C)	HUUHTELU
Ni	30 % typpihappoa 70 % metanolia	10	-30	metanoli
Fe	30 % typpihappoa 70 % metanolia	8	-30	metanoli
	20 % perkloorihappoa 80 % jääetikkaa	15-30	22	etanoli
Al	18 % perkloorihappoa 82 % etanolia	15	22	etanoli
Ni	66 % ortofosforihappoa 34 % tislattua vettä	3	22	tislattu vesi

6.3 Lämpökäsittelyt

Näytteiden rekristallisointi ja isokroninen lämpökäsittely suoritettiin putkiuunissa (HERAEUS 2.5 kW), johon rakennettiin teräsputkesta tyhjäkammio. Kammion molempiin päihin järjestettiin vesijäähdytys, jotta Leybold-laippon kumiset O-renkaat eivät tuhoutuisi. Kapseli- ja diffuusiopumpun muodostama pumppuasema pumppasi tyhjäkammiota koko lämpökäsittelyn ajan. Näin saavutettiin 10^{-5} torrin tyhjä. Painetta kammiossa seurattiin jatkuvasti paineantureiden avulla. Näytteet sijoitettiin kvartsilasisiin koeputkiin, jotta teräksestä mahdollisesti diffuntoituneet epäpuhtaudet eivät päässeet näytepalojen pinnalle. Myöhemmin teräputki korvattiin kvartsilasiputkella, jolloin myös vesijäähdytyksestä voitiin luopua lasin heikon lämmönjohdotokyvyn ansiosta. Kvartsilasista irtoaa korkeissa lämpötiloissa huomattavasti vähemmän epäpuhtauksia kuin teräksestä.

Uunin lämpötilaa voitiin säätää siihen kytketyn säätimen (EUROTHERM) avulla. Sen referenssilämpötila mitattiin uunin vastuksista. Tämä aiheutti sen, että näytteen lämpötila, jota seurattiin cromel-alumel-termoparin avulla, jäi uunin asetusarvoa pienemmäksi erotuksen kuitenkin ollessa jatkuvasti lähes vakio.

200 °C:n alapuolella suoritettut lämpökäsittelyt tehtiin lämpökaapissa, jonka lämpötilaa mitattiin kupari-konstantan-termoparilla ja elohopealämpömittarilla. Hapettumisen estävänä suoja-aineena käytettiin erittäin puhdasta öljyä (Oct-Oil), joka oli valmiiksi halutussa lämpötilassa. Koska lämpötilat olivat alhaisia, ei öljystä voinut diffuntoitua metalliin epäpuhtauksia. Uuniin verrattuna tällä menettelyllä oli etunsa: sen avulla lämpökäsittely voitiin suorittaa nopeammin ja lisäksi lämpöpulssista tuli lähes ideaalinen. Näytteen nopea jäähtyminen huoneen lämpötilaan ei alle 200 °C:n lämpötiloista ole haitallista.

Lämpökäsittelyt olivat isokronisia, eli näyte sijoitettiin vakioajaksi eri lämpötiloihin, jonka jälkeen mitaukset tehtiin huoneen lämpötilassa. Uunin ja lämpökaapin stabiilisuus olivat hyvät; näytteen lämpötila vaihteli enintään $\pm 2^{\circ}\text{C}$ hehkutuksen aikana. Lämpökäsittelyaika oli muokattua nikkeliä toivutettaessa yksi tunti, muulloin puoli tuntia. Uunin hidas lämpeneminen (50°C/min) ja jäähtyminen (5°C/min) aiheuttivat suurissa lämpötiloissa tähän kuitenkin hieman epämääräisyyttä.

6.4 Säteilytykset

Raudan, kuparin ja alumiinin säteilytykset tehtiin VTT:n Reaktorilaboratorion Triga Mark II reaktorin F-kehällä sijaitsevassa kuivassa säteilytysputkessa. Reaktorin toimiessa täydellä teholla nopeiden neutronien ($E > 10\text{ keV}$) vuo säteilytysputkessa on noin $3.5 \times 10^{12}\text{ n/cm}^2\text{s}$, eli kahdeksassa tunnissa saavutetaan kokonaisannos $\phi = 10^{17}\text{ n/cm}^2$. Säteilytyslämpötilaksi mitattiin noin 60°C .

Näytteiden ja alumiinisen suojakapselin aktivoitumisesta johtuen säteilytykset pyrittiin tekemään siten, että näytteet saivat jäähtyä reaktorissa viikonvaihteen ajan. Reaktorista poistamisen jälkeen näytteitä säilytettiin jääkaapissa.

Näytteiden aktivoituminen vaikeuttaa sekä niiden käsittelyä että suoritettavia positronimittauksia. Niinpä se pyrittiin arvioimaan. Tulokset on koottu liitteeseen 1 niiltä osin, kun aktiivisuus heti 24 tunnin säteilytyksen jälkeen ylittää yhden mikrocurien. Aktivoitumistuotteiden puoliintumisaika ja tärkeimmät hajoamistuotteet on myös merkitty liitteeseen, samoin näytteiden kokonaisaktiivisuus heti säteilytyksen jälkeen sekä kahden ja seitsemän vuorokauden jälkeen. Mahdollisten muiden, liitteessä 1 mainitsemattomien epäpuhtauksien aiheuttaman pitkäikäisen aktiivisuuden toteamiseksi puhtaan raudan ja Armco-raudan gammaspekt-

rit mitattiin noin kuukauden kuluttua säteilytyksestä. Tällöin näytteistä löydettiin pitkäikäistä ^{60}Co -isotooppia, jonka aktiivisuus Armco-raudassa oli samaa suuruusluokkaa ^{59}Fe :n kanssa ja puhtaassa raudassa huomattavasti pienempi. Isotooppi on todennäköisesti peräisin näytteissä epäpuhtautena olevasta ^{59}Co :sta, jonka neutroniabsorptiovaikutusala on suuri. Armco-raudassa havaittiin lisäksi pieniä määriä ^{124}Sb -isotooppia. Vertailtaessa liitteessä 1 arvioituja aktiivisuuksia liitteessä 2 esitettyihin mitattuihin gamma-spektreihin kiintyy huomio myös ^{54}Mn :n arvioitua huomattavasti suurempaan määrään.

7. MITTAUSTULOSTEN ANALYSOINTI

7.1 Elinaikaspektrien sovitusohjelmat

Ideaalinen positronin elinaikaspektri on muotoa:

$$N(t) = \begin{cases} \sum_{i=1}^L I_i \lambda_i e^{-\lambda_i t} & \text{kun } t \geq 0 \\ 0 & \text{kun } t < 0 \end{cases} \quad (18)$$

missä L on elinaikakomponenttien lukumäärä, λ_i :t ovat elinaikojen τ_i käänteisarvot ja I_i :t vastaavat intensiteetit. Mittauslaitteiston äärellisestä suorituskvyyvystä johtuen mitattu spektri on kuitenkin ideaalisen jakautuman (18) ja laitteiston resoluutiofunktion $G(t)$ konvoluutio, johon on vielä lisättävä satunnaiskoinssidenssien aiheuttama tausta C , eli

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau G(t-\tau) N(\tau) + C \quad (19)$$

Sijoittamalla (18) ja ottamalla huomioon monikanava-analysointorin aika-asteikon diskreettisyys saadaan kanavaan k rekisteröityjen pulssien määräksi:

$$F_k = \int_{(k-1)\Delta}^{k\Delta} dt \sum_{i=1}^L I_i \lambda_i \int_{-\infty}^{\infty} d\tau G(t-\tau_0-\tau) e^{-\lambda_i t} + C \quad (20)$$

missä kanavan leveyttä on merkitty Δ :lla ja aika-asteikon nollakohtaa τ_0 :lla. Tehtävänä on siis sijoittaa mittauspisteet muotoa (20) olevaan lausekkeeseen ja näin ratkaista kiinnostavat parametrit τ_i ja I_i .

Mittaus tulosten analysoimiseksi oli käytettävissä kaksi eri sovitusohjelmaa, EXPOSUM ja LIFSPECTFIT, jotka molemmat ovat tanskalaista alkuperää /34 - 36/. Ne minimoivat iteratiivisesti Newton-Marquardt'in periaatetta /36/ noudattaen kanavissa havaittujen ja niihin sovitettujen pulssimäärien erotusten painotettua neliösummaa. Mittausten statistisesta luonteesta johtuen painokerroin on valittu kunkin

kanavan pulssimäärän käänteisluvun suuruiseksi. Näin menetellen sellaisten datapisteiden vaikutus sovitukseen pienee, joilla on suuri tilastollinen hajonta. Sovituksen hyvyttä kuvaa vapausastetta q kohti laskettu jäännösvarianssi χ^2 , joka suurilla q :n arvoilla on $(1, (2/q)^{1/2})$ -normaalinen /36/.

Ohjelmista vanhempi, EXPOSUM, ei ota konvoluutiota huomioon. Tästä johtuen sovittamista ei saa alkaa aivan elinaikaspektrin huipusta, vaan muutama kanava sen jälkeen. Kirjallisuusviitteessä /21/ on selvitelty aloitushetken valintaa ja sen vaikutusta tuloksiin. Käytännössä valinta voidaan tehdä graafisesti piirtämällä mitattu spektri puolilogaritmipaperille ja toteamalla alin kanava, jonka pulssimäärä vielä sopii eksponentiaalisen osan muodostamalle suoralle. Voidaan myös menetellä siten, että sovitetaan mittaustulokset alusta hylättyjen kanavien funktiona. Kun resoluutiofunktion vaikutus loppuu, analyysitulosten tulisi olla hylättyjen määrästä riippumaton. Konvoluution mukaiset intensiteettikorjaukset on kuitenkin todettu välttämättömiksi, kun käytetään kahta tai useampaa elinaikakomponenttia sisältävää sovitusta /21/.

LIFSPECTFIT analysoi suoraan muotoa (20) olevia spektrejä. Resoluutiofunktiota approksimoidaan Gaussin käyrällä, jolloin hajontaa δ ja laitteiston resoluutiofunktion puoliarvovoleveyttä sitoo yhtälö

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2} \delta \quad (21)$$

Ohjelma sallii mielivaltaisen parametriyhdistelmän pitämisen kiinteänä sekä lineaaristen lisäehtojen asettamisen intensiteettien välisille suhteille. Lisäksi ohjelma generoi halutun suuruisen ja muotoisen lähdekorjausspektrin. Vaikeutena LIFSPECTFIT -ohjelmaa käytettäessä on analyysitulosten voimakas riippuvuus lähtötietona annetusta FWHM:n arvosta, kuten taulukko 2 osoittaa. Taulukosta voidaan myös

TAULUKKO 2. Sovitusparametrien muuttuminen FWHM:n funktiona LIFSPECTFIT -sovituksessa. Näytteenä neutronisäteilytetty Fe 99.998% ($\phi = 3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$).

FWHM	τ_1	τ_2	I_2	$\bar{\tau}$	χ
(ps)	(ps)	(ps)	(%)	(ps)	
285	166	340	33.2	226	1.246
290	159	333	36.0	222	1.193
295	151	326	38.7	219	1.165
300	144	320	41.2	217	1.161
305	136	314	43.6	214	1.177
310	128	309	45.7	211	1.210
315	119	304	47.5	207	1.258

havaita, kuinka sovituksen hyvyyttä kuvaava jäännösvarianssi saavuttaa minimiarvonsa tietyllä puoliarvovaleydellä. Tätä sovitysta voidaan pitää totuudenmukaisimpana.

Sovitusohjelmien antamien tulosten vertailemiseksi on taulukkoon 3 koottu joitakin molemmilla ohjelmilla analysoituja spektrejä. EXPOSUM -sovitukseen on tehty viitteen /21/ mukaiset intensiteettikorjaukset. Vain yhden elinajan sisältävissä spektreissä ohjelmat näyttävät antavan viiden pikosekunnin tarkkuudella saman tuloksen, LIFSPECTFIT yleensä hieman lyhyemmän elinajan kuin EXPOSUM. Samanlainen havainto on tehty myös viitteessä /37/. Sen sijaan verrattaessa tuloksia silloin, kun sovittavassa spektrissä on kaksi elinaikakomponenttia, näyttävät tulokset poikkeavan toisistaan. EXPOSUM -ohjelma antaa huomattavasti suuremman elinajan spektrin lyhyelle komponentille, kun taas pitkä elinaikakomponentti on molemmissa lähes saman suuruinen. EXPOSUM-sovituksen mukainen pitkän elinajan osuus I_2 on myös selvästi pienempi kuin LIFSPECTFIT -analyysin tulos, mikä selittyy ensin mainitun antamista pidemmistä elinajoista. Keskimää-

TAULUKKO 3. Eri sovitushjelmilla analysoituja tuloksia
Näytteenä Fe 99.998%.

SÄTEILYTYS (n/cm ²)	OHJ.	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	$\bar{\tau}$ (ps)	χ
hehkutettu	EXP	120	-	-	120	1.50
	LIF	116	-	-	116	1.42
muokattu	EXP	163	-	-	163	1.10
	LIF	158	-	-	158	1.24
5×10^{16}	EXP	133	312	18.6	166	1.11
	LIF	108	293	25.9	156	1.09
1×10^{17}	EXP	129	301	28.4	178	0.92
	LIF	107	293	35.9	174	0.91
2×10^{17}	EXP	155	321	34.8	213	0.96
	LIF	126	300	48.0	210	0.99

räinen elinaika $\bar{\tau}$ on jälleen EXPOSUM -tuloksista laskettuna suurempi, mutta erot siinä eivät niin huomattavat kuin yksittäisissä elinajoissa ja niiden osuuksissa.

Tässä työssä esitetyt tulokset on saatu LIFSPECTFIT-sovitushjelmaa käyttäen. Valintaan vaikutti lähinnä kaksi tekijää: LIFSPECTFIT sallii mielivaltaisen lähdeosuusvähen-nyksen sekä antaa elinaikojen intensiteetit luotettavammin kuin EXPOSUM, jonka käyttö edellyttää aiemmin suoritettua LIFSPECTFIT -analyysia tarkan ajan nollakohdan löytämiseksi. Sovitukset tehtiin UNIVAC 1108 tietokoneella ositus-käytössä.

7.2 Elinaikaspektrin sovittaminen

Kaikki positronit eivät annihiloidu näytteessä, vaan osa tuhoutuu jo itse positronilähteessä joko natriumsuolas-
sa tai nikkelifoliossa. Tämä aiheuttaa elinaikaspektriin
kaksi ylimääräistä komponenttia, jotka on vähennettävä pois.
Ni-foliossa positronin elinaika tunnetaan; se on sama kuin

muokatussa nikkeliissä, eli 182 ps. Sen suhteellinen osuus riippuu mm. näyttemateriaalista ja voidaan laskea empiirisestä kaavasta /38/:

$$p = 0.324 Z^{0.93} s^{3.45} / Z^{0.41}, \quad (22)$$

missä p on lähdekorjaus (%), Z näytteen järjestysluku ja s kalvon paksuus (mg/cm^2). Kun folion paksuudelle annetaan arvo $s = 1.14 \text{ mg}/\text{cm}^2$, niin kaava (22) antaa esimerkiksi raudalle $p = 7.55 \%$ ja nikkelille $p = 8.06 \%$.

Natriumsuolassa tapahtuvaan annihilaatioon liittyviä elinaikaparametreja ei tarkkaan tunneta, koska ne riippuvat käytettävästä lähteestä. Niinpä jokaisen mittaussarjan alussa mitattiin hehkutetun ja voimakkaasti muokatun näytteen elinaikaspektri. Koska kyseisissä näytteissä positroneilla on vain yksi elinaika ja nikkelifolion osuus voidaan vähentää, johtuu havaittu toinen komponentti annihilaatioista suolassa. Jos lähde tuhoutui mittaussarjan aikana, toistettiin edellä mainitut toimenpiteet uuden lähdeosuuden selvittämiseksi. Tässä työssä käytetyissä lähteissä lähdeosuuden elinaika vaihteli välillä 430 - 500 ps ja intensiteetti alumiinin 2.5 %:sta nikkelinäytteen 6.5 %:iin.

Kuten aiemmin todettiin, sovitukset olivat herkkiä lähtötietona annettavalle FWHM:n arvolle ja parhaana sovituksena pidettiin jäännösvarianssin minimoivaa sovitusta. Koska laitteiston resoluutio periaatteessa oli vakio, ei ollut perusteltua hakea kyseistä minimiä jokaisen analysoinnin yhteydessä, vaan jäännösvarianssin minimoiva resoluutio määrättiin yhdelle tai kahdelle elinaikaspektrille ja mittaussarjan muissa sovituksissa käytettiin samaa arvoa. Hyvänä lähtöarvauksena FWHM:lle voitiin pitää mitattua laitteiston resoluutiota, joka yleensä vastasi 10 ps:n tarkkuudella lopullista puoliarvovaleveyttä.

7.3 Keskimääräinen elinaika

Lähdeosuuksien vähentämisen jälkeen analyyseissa käytettiin yhtä tai kahta elinaikakomponenttia. Epäselvissä tapauksissa, kun piirretyn spektrin perusteella ei voinut sanoa komponenttien määrää, antoi sovitus kahdella elinajalla paremman jäännösvarianssin, mutta tulosten fysikaalisuus ei aina ollut selvä. Sen tähden otettiin käyttöön uusi elinaikaspektriä karakterisoiva suure, keskimääräinen elinaika:

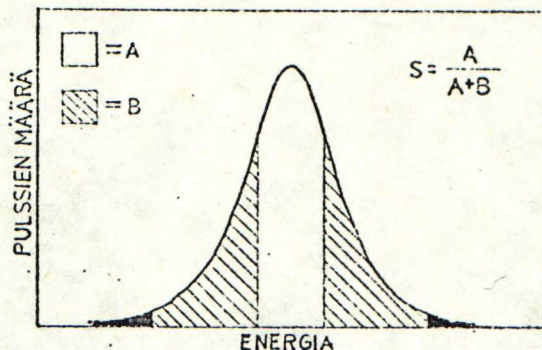
$$\bar{\tau} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 \quad (23)$$

Mitattu elinaikaspektri voidaan aina ajatella kahden eksponentiaalisen pulssijakautuman summaksi vastaten elinaikoja τ_1 ja τ_2 , jotka samalla ovat kyseisten jakautumien painopisteet. Koko elinaikaspektrin painopiste, siis keskimääräinen elinaika, saadaan tällöin luonnollisesti laske-malla τ_1 ja τ_2 yhteen painottaen summaa kyseisten jakautumien pulssimäärien suhteellisilla osuuksilla. Elinaikakomponenttien additiivisuus ilmenee myös lausekkeesta (14) sivulla 23. Näin ollen yhtälön (23) määrittelemä keskimääräinen elinaika on täysin fysikaalinen suure jopa silloinkin, kun sovitusohjelman antamat yksittäiset elinajat eivät ole fysikaalisesti perusteltuja.

Edellä määritelty keskimääräinen elinaika $\bar{\tau}$ kuvaa mitattua spektriä paremmin kuin yhdellä komponentilla suoritettu sovitus, sillä analysointiohjelma pystyy sovittamaan mittauspisteet sitä tarkemmin, mitä enemmän sillä on parametreja käytettävänä. $\bar{\tau}$:n riippuvuus resoluutiofunktion puoliarvovoleveydestä on yksittäisiin parametreihin verrattuna pieni, kuten taulukko 2 osoittaa. Kun τ_1 ja τ_2 lyhenevät FWHM:n kasvaessa, kasvaa samalla pidemmän komponentin osuus, jolloin elinaikojen lyheneminen osittain kompensoituu laskettaessa keskimääräistä elinaikaa. Taulukon 3 perusteella voidaan edelleen todeta, että $\bar{\tau}$ riippuu vain vähän käytettävästä analysointiohjelmasta.

Elinaikaskeskeisten suuren pulssimäärän (n. $6 \cdot 10^5$) ansiosta keskimääräiseen elinaikaan liittyvä tilastollinen virhe on pieni. Karkeasti arvioiden saadaan $\Delta \bar{\tau}_{\text{stat}} \approx \pm 1$ ps. Kun lisäksi otetaan huomioon FWHM:n aiheuttama epämääräisyys ($\Delta \bar{\tau}_{\text{FWHM}} \approx \pm 5$ ps taulukon 2 mukaisesti) ja sovitushjelmien antamat erilaiset tulokset ($\Delta \bar{\tau}_{\text{ohj}} \approx \pm 5$ ps), saadaan keskimääräisen elinajan absoluuttisarvolle virhearvio $\Delta \bar{\tau} \pm 7$ ps. Verrattaessa samaan mittaussarjaan kuuluvia tuloksia keskenään tämä arvio on kuitenkin liian suuri, sillä tulosten analysointiin käytettiin jatkuvasti samaa ohjelmaa. Lisäksi resoluutio pysyi ainakin ± 5 ps:n tarkkuudella vakiona mittausten aikana. Tällöin taulukon 2 mukaan $\Delta \bar{\tau}_{\text{FWHM}} \approx \pm 3$ ps, mitä arvoa onkin jäljempänä esitetyissä tuloksissa käytetty keskimääräisen elinajan virherajana.

7.4 Doppler-parametri



KUVA 11. Doppler-mittauksissa käytetyn S-parametrin määrittäminen.

Annihilaatioviivan Doppler-levenemisen mittana käytettiin ns. S-parametria, joka määritellään viivan keskosan pinta-alan suhteena koko viivan pinta-alaan. Kuvan 11 merkinnöin saadaan siis:

$$S = \frac{A}{A + B} \quad (24)$$

Lausekkeessa esiintyvät pulssimäärät A ja B ovat radioaktiivisen hajonnan tuloksia, joten ne ovat Poisson-jakautuneita satunnaissuureita hajonnan ollessa pulssimäärän neliöjuuren suuruinen. Tämä aiheuttaa S-parametriin tilastollisen virheen, jonka ylälikiarvoksi voidaan helposti johtaa lauseke /32/:

$$\delta_s = \sqrt{\frac{S(1-S)}{A+B}} \quad (25)$$

Mittauksissa tyypillisiä arvoja olivat $S = 0.55$ ja $A+B = 1.3 \cdot 10^6$, jolloin hajonnaksi saadaan $\delta_s = 0.0004$. Kun mukaan otetaan myös luvussa 5.2 mainittu laitteiston ryömiminen, tulee S:n hajonnalle ylälikiarvoksi $\delta_s = 0.0006$.

8. MITTAUKSET KYLMÄMUOKATUN NIKKELIN TOIPUMISESTA

8.1 Aiempia tuloksia

Plastisen deformaation jälkeen nikkelin on yleensä havaittu toipuvan huoneen lämpötilan yläpuolella kolmessa eri vaiheessa. Vaiheen III toipuminen sijoittuu nikkelissä alle 100°C :n lämpötiloihin ja sille mitatut aktivaatioenergiat vaihtelevat välillä $0.86 - 1.1$ eV. Kuten aiemmin luvussa 3.2 todettiin, vaiheen III toipumamekanismiksi on tarjottu useita eri vaihtoehtoja, mutta kaikkia tyydyttävää mallia ei ole löytynyt. Vaihe IV on havaittu n. 260°C :ssa, mutta esimerkiksi resistiivisyyden toipumisesta tehdyt johtopäätökset sen epäpuhtauspitoisuudesta ovat ristiriitaisia. Nikkelin rekristallisoitumisen on todettu sijoittuvan vaiheeseen V 310°C :n yläpuolelle.

Mm. J.Bridges et. al. /39/ ovat tutkineet epäpuhtauksien vaikutusta resistiivisyyden toipumiseen. Puhtaassa nikkelissä he havaitsivat vain vaiheet III ja V, mutta eivät lainkaan vaihetta IV. Raudan ja piin lisääminen ei vaikuttanut merkittävästi nikkelin käyttäytymiseen hehkuksessa. Sen sijaan kulta aiheutti jatkuvan toipumisen ja hiili sai aikaan selvän toipumavaiheen n. 260°C :ssa. Sen voimakkuuden Bridges et. al. havaitsivat olevan verrannollisen hiilipitoisuuteen.

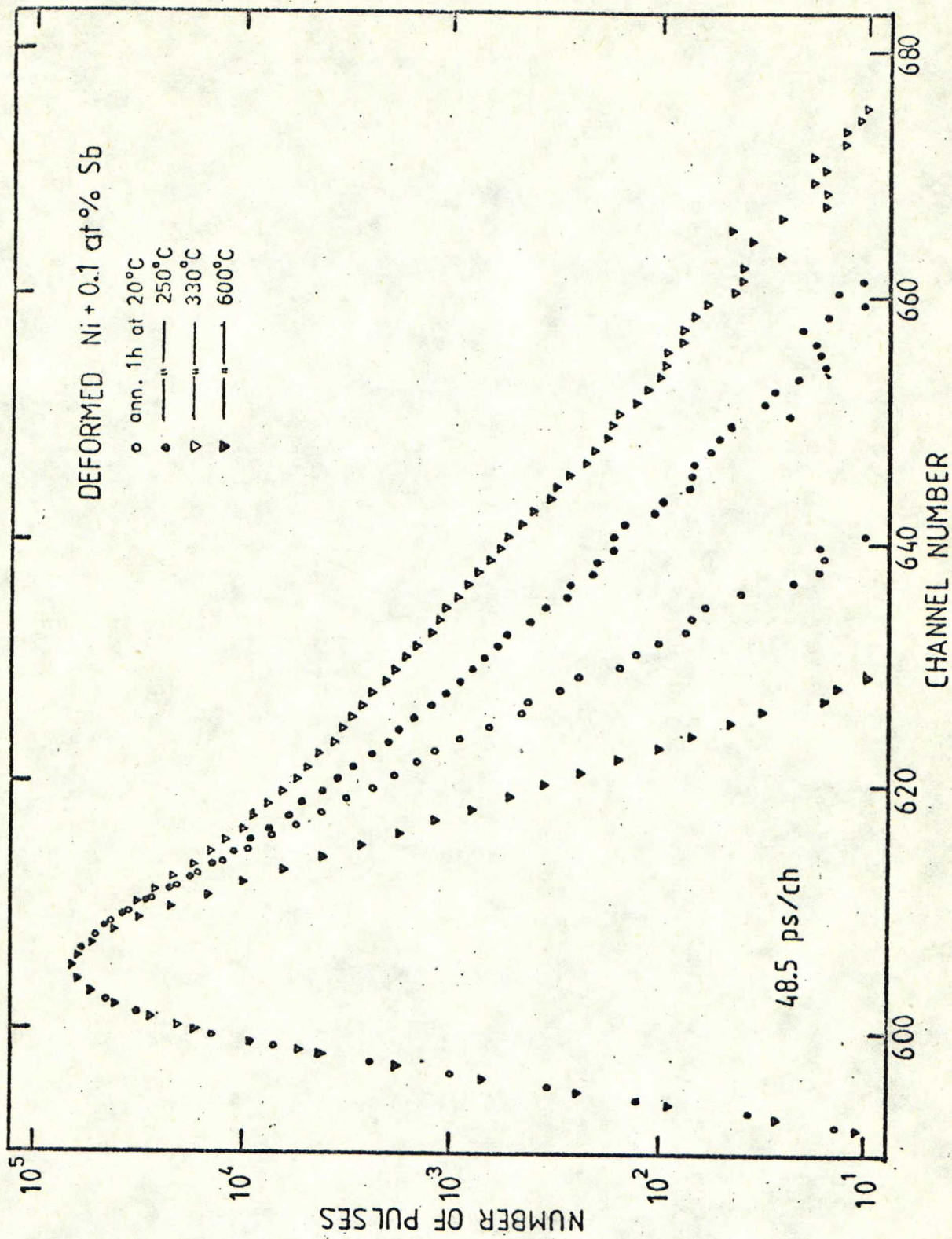
G.Dlubek et. al. /40,41/ ovat käyttäneet positronin kulmakorrelaatiota selvittääkseen muokatun nikkelin toipumamekanismeja. He havaitsivat puhtaassa näytteessä vain vaiheen III, epäpuhtaissa myös vaiheen IV. Havaintonsa he selittivät vakanssimallin mukaan ja yhdistivät jälkimmäisen toipumajakson vakanssi-epäpuhtauskertymien hajoamiseen. Eron mittaamiensa aktivaatioenergioiden ja vakanssin migraatioenergian välillä he arvelivat johtuvan osaksi migraatioenergian lämpötilariippuvuudesta ja osaksi vakanssien liikkumisesta kaksoisvakanssien muodossa.

Ylihienvuorovaikutuksia seuraamalla ovat C.Hohenemser et. al. /42/ todenneet, että nikkelissä epäpuhtautena oleva indium kerää ympärilleen vakansseja. Hilavirheet oli synnytetty pommittamalla erilliskiteistä näytettä ^{111}In -atomeilla, joten näyte sisälsi runsaasti vakansseja kyseisten epäpuhtauksien läheisyydessä. Vuorovaikutusten laadusta Hohenemser et. al. päättelivät, että vakanssien tultua liikkuviksi huoneen lämpötilan yläpuolella ne muodostivat epäpuhtauden ympärille neljän vakanssin kertymän, tetraedrin, joka olisi stabiili rakenne aina 300°C :een saakka. Sen yläpuolella stabiili konfiguraatio olisi kolmen vakanssin ja In-atomin kertymä $\{111\}$ -tasossa. Lopullisesti näytteet toipuivat 500°C :n yläpuolella.

Voidien syntyyn vaikuttavia tekijöitä on pyritty selvittämään elektronimikroskoopin avulla. Muokkauksen on havaittu nikkelissä pienentävän sekä aukkojen kokoa että konsentraatiota /43/. Syntyneiden voidien on todettu ydintyneen jo säteililytyksen varhaisessa vaiheessa ja kasvaneen joko absorboimalla pienempien voidien hajotessa vapautuvia vakansseja tai joskus myös yhtymällä suoraan toiseen voidiin. Korvausepäpuhtauksien on havaittu pienentävän paisumista /44/. Välisijaepäpuhtautena olevalla hiilellä on tietty kriittinen konsentraatio, jonka alapuolella voidien koko kasvaa konsentraation pienetessä ja jonka yläpuolella aukkojen muodostus kokonaan häviää. Tällöin voidaan havaita vain hiilen ja hilavirheiden muodostamia kertymiä /44/.

8.2 Mittaustulokset

Näytteet, Ni 99.998 % , Ni+0.03 at% Sb ja Ni+0.10 at% Sb, valssattiin alle huoneen lämpötilassa 90%:n paksuusreduktioon saakka, jonka jälkeen niitä säilytettiin nestetyössä. Ennen mittauksia näytteet kiillotettiin elektrolyytisesti -30°C :ssa. Isokroninen lämpökäsittely suoritettiin joko lämpökaapissa upottamalla näytteet öljyyn ($T_a < 200^\circ\text{C}$) tai 10^{-5} torrin tyhjiöuunissa ($T_a > 200^\circ\text{C}$). Lämpökäsittely-



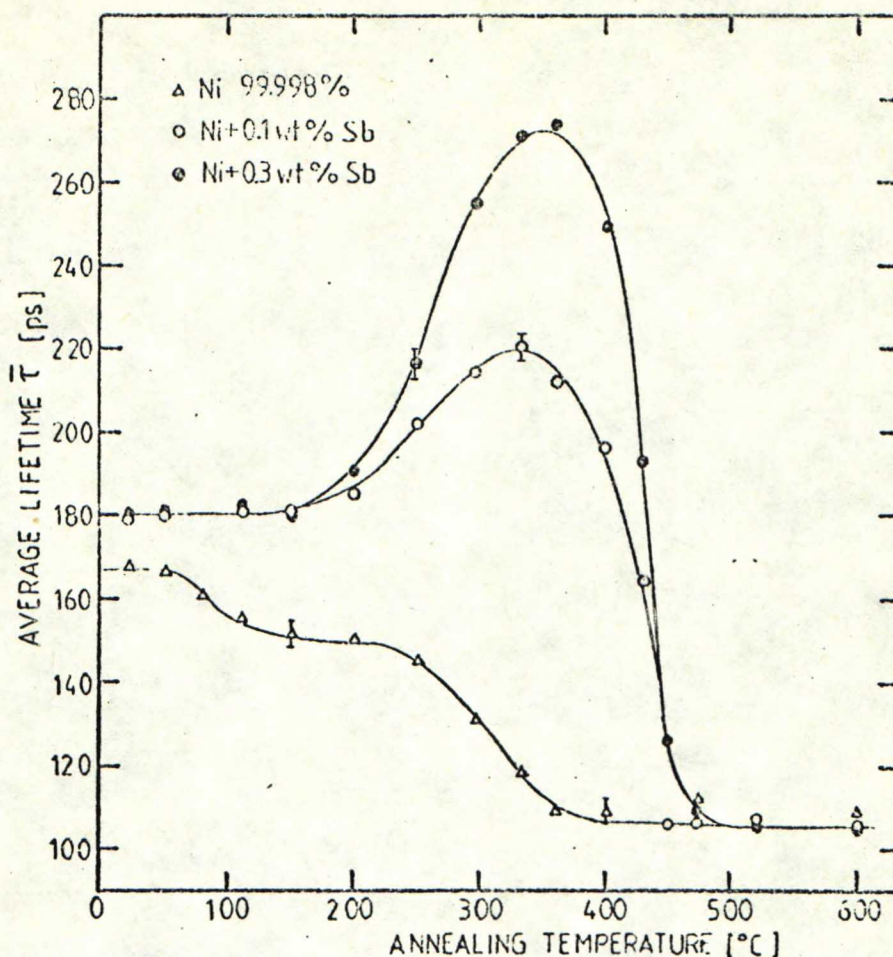
KUVA 12. Positronin elinaikaspektrejä kylmämuokatussa Ni+0.10 at% Sb -näytteessä isokronisen lämpökäsittelyn eri vaiheissa.

aika oli yksi tunti, jonka jälkeen näytteet jäähdytettiin hitaasti huoneen lämpötilaan, missä positronin elinaikamittaukset ja annihilaatioviivan Doppler-mittaukset suoritettiin.

Kuvassa 12 on esitetty positronin elinaikasektrejä Ni+0.10 at% Sb -näytteessä kylmämuokkausta seuranneen lämpökäsittelyn eri vaiheissa. Kuvasta käy hyvin ilmi ne radikaalit muutokset, joita elinaikasektreissä voitiin havaita. Heti muokkauksen jälkeen positronilla on vain yksi elinaika, mutta lämpökäsittelyn kuluessa spektriin ilmaantuu toinen, edellistä selvästi pidempi elinaika, joka edelleen kasvaa hehkutuslämpötilan myötä. Täysin hehkutetussa näytteessä positronilla on taas vain yksi elinaika, mikä on huomattavasti lyhyempi kuin muokatussa näytteessä.

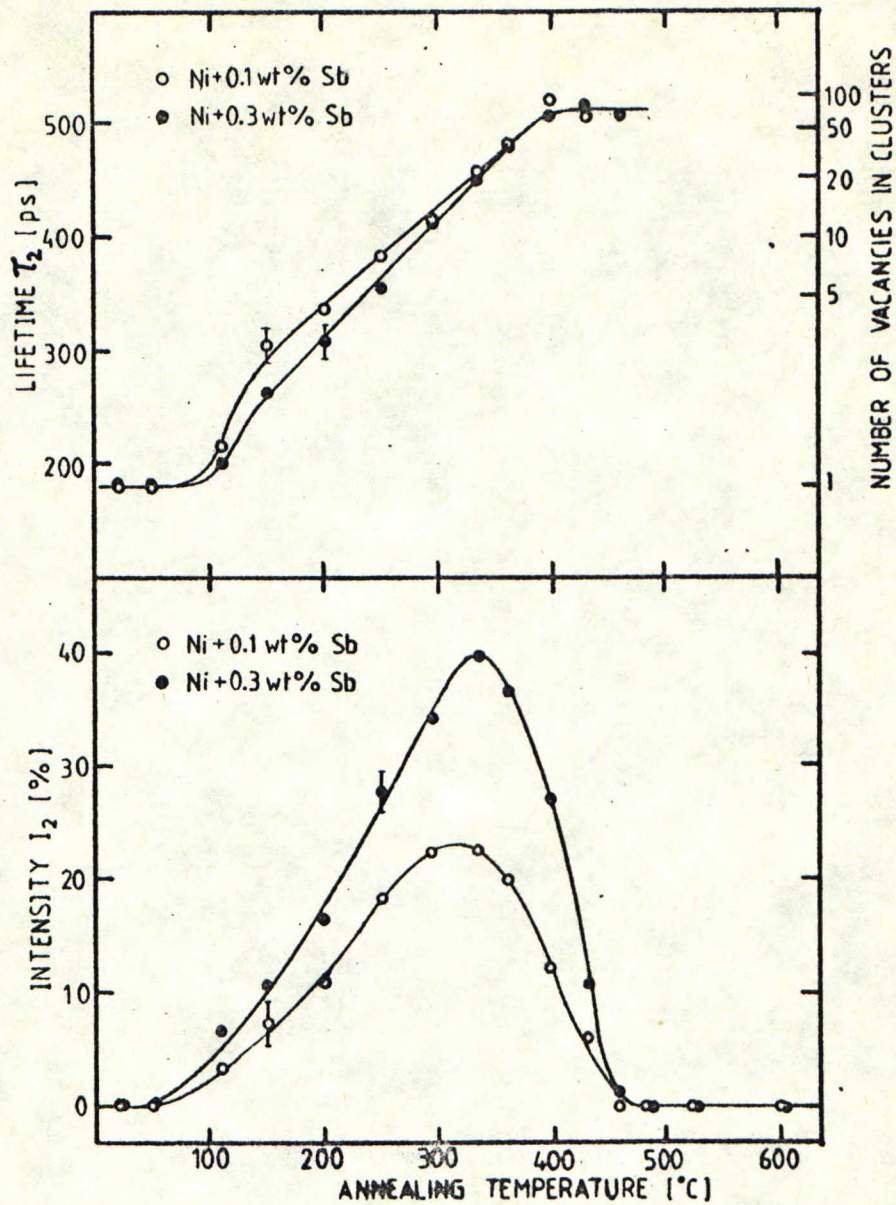
Elinaikasektrit sovitettiin kahdella komponentilla. Kuvaan 13 on piirretty keskimääräinen elinaika $\bar{\tau}$ hehkutuslämpötilan funktiona. Virherajat vastaavat tilastollisen hajonnan ja sovituksen FWHM -riippuvuuden yhdessä aiheuttamaa epämääräisyyttä luvun 7.3 virhetarkastelun mukaisesti. Puhtaassa nikkelissä $\bar{\tau}$ laskee kahdessa vaiheessa, ensin lämpötila-alueella 50 - 100 °C ja sitten 250 °C:n yläpuolella. 350 °C:sta korkeammissa lämpötiloissa keskimääräinen elinaika ei enää muutu. Sen sijaan antimonia epäpuhtautena sisältävissä näytteissä $\bar{\tau}$ on vakio 150 °C:een saakka ja alkaakin kasvaa tämän jälkeen. Kasvu on voimakkaampaa näytteessä, missä on enemmän Sb -epäpuhtauksia. Maksiminsa $\bar{\tau}$ saavuttaa Ni+0.10 at% Sb -näytteessä noin 350 °C:ssa ja Ni+0.03 at% Sb -näytteessä hieman tämän alapuolella. Lopulliseen arvoonsa keskimääräinen elinaika toipuu vähän alle 500 °C:n lämpötilassa.

Hilavirheisiin loukkuuntuneiden positronien elinaika τ_2 ja intensiteetti I_2 on esitetty kuvassa 14 hehkutuslämpötilan funktiona antimonia epäpuhtautena sisältävissä näytteissä. Virherajoina kuvassa on käytetty sovitusohjelman antamia tilastollisia virheitä. Ylemmän kuvan

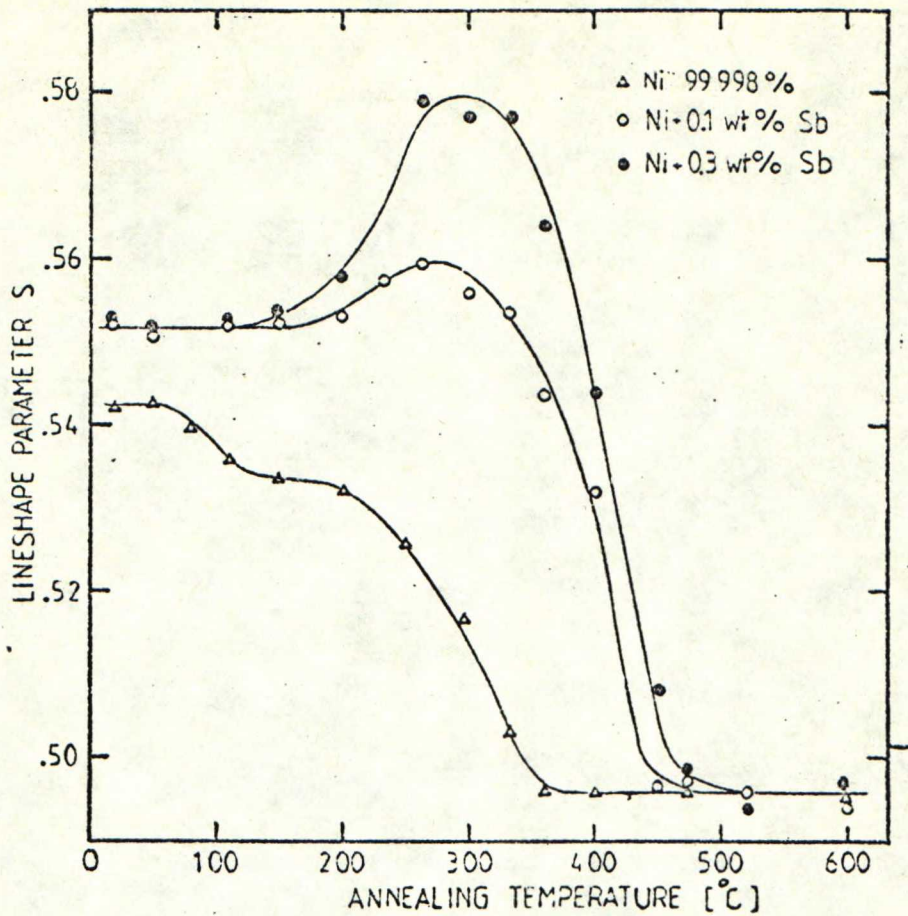


KUVA 13. Positronin keskimääräinen elinaika $\bar{\tau}$ isokronisen hehkutuslämpötilan funktiona kylmämuokatuissa nikkelinäytteissä.

mukaan elinaika alkaa kasvaa noin sadassa Celsius-asteessa, ja kasvu jatkuu aina 400 °C asti, missä τ_2 on saavuttanut saturaatioarvonsa 500 ps. Ni+0.03 at% Sb -näytteessä elinaika kasvaa aluksi nopeammin kuin Ni+0.10 at% Sb -näytteessä. Alempi kuva osoittaa, että loukkuuntuneiden positronien osuus alkaa lisääntyä 50 °C:n jälkeen ja saavuttaa huippuarvonsa noin 320 °C:ssa. Kuva osoittaa myös, kuinka positronien loukkuuntuminen on sitä voimakkaampaa, mitä enemmän näytteessä on antimonia. Molemmissa NiSb -näytteissä loukkuuntuneiden positronien elinaika häviää noin 450 °C:ssa.

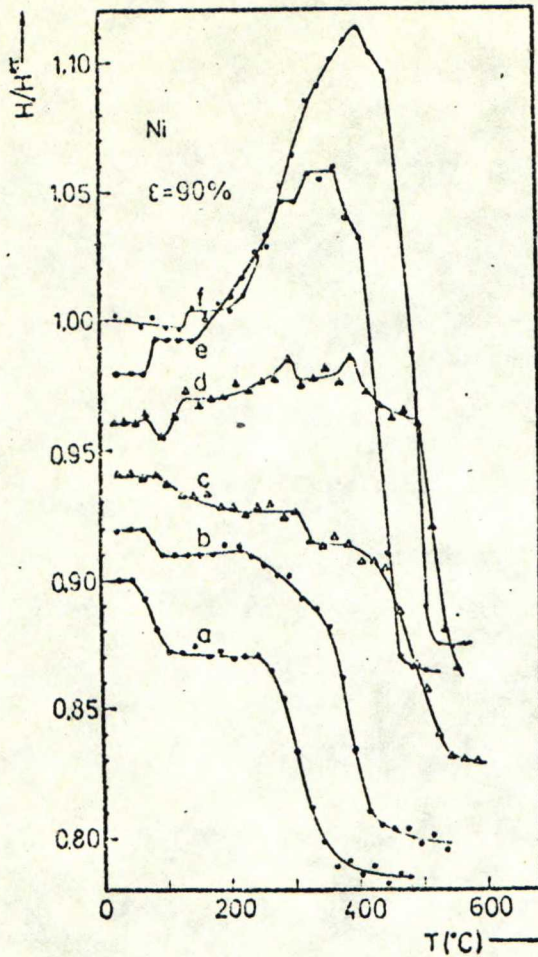


KUVA 14. Loukkuuntuneiden positronien elinaika τ_2 ja intensiteetti I_2 isokronisen hehkutuslämpötilan funktiona NiSb -näytteissä. Kuvaan on myös merkitty elinajasta arvioitu vakanssien lukumäärä havaituissa mikroaukoissa. Kuvassa antimonipitoisuus on annettu paino-osuuksina (1 at% \approx 3 wt%).

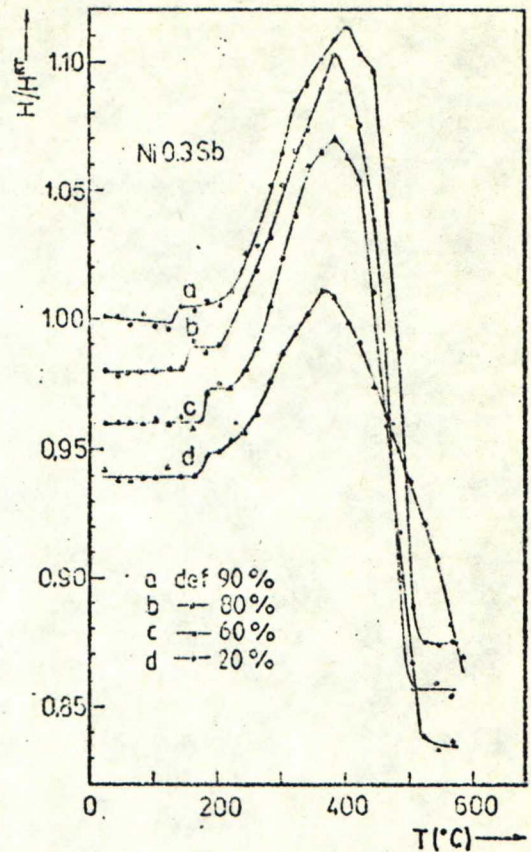


KUVA 15. Doppler-mittausten S-parametri hehkutuslämpötilan funktiona kylmämuokatuissa nikkelinäytteissä.

Kylmämuokatuista nikkelinäytteistä mitattiin myös an-nihilaatioviivan Doppler-leveneminen hehkutuslämpötilan funktiona. Tulokset on esitetty kuvassa 15, missä pisteiden koko vastaa S-parametriin liittyvää tilastollista virhettä. Verrattaessa tätä kuvaan 13 voidaan tulosten havaita olevan hyvin sopusoinnussa keskenään. Muutokset keskimääräisessä elinajassa ovat suurempia ja Doppler-parametrin maksimi saavutetaan hieman alhaisemmissa lämpötiloissa. Nämä erot selittynevät suurelta osin sillä, että S-parametrin määrittämiseen käytetyt pinta-alat valittiin sen kokemuksen pohjalta, joka oli muodostunut aiempien muokatuissa metalleissa suoritettujen mittausten perusteella.



KUVU 16



KUVU 17

KUVU 16. Positronin kulmakorrelaatiokäyrän huipun laskenta-
taajuus hehkutuslämpötilan funktiona erilaisissa
nikkelinäytteissä /45/.

- a) Ni 99.99+ % b) Ni 99.99 % c) Ni 99.95 %
d) Ni 99.84 % e) Ni+0.03 at% Sb
f) Ni+0.10 at% Sb

KUVU 17. Positronin kulmakorrelaatiokäyrän huipun laskenta-
taajuus hehkutuslämpötilan funktiona eri muokkaus-
asteilla Ni+0.10 at% Sb -näytteessä. /45/.

On ilmeistä, että positroniparametrien muuttuessa näin voi-
makkaasti, kapeampi huippupinta-alan A valinta olisi ollut
parempi. Puhtaassa nikkelissä keskimääräinen elinaika ja S-
parametri käyttäytyvätkin samalla tavalla.

Lopuksi on kuvissa 16 ja 17 esitetty G.Dlubekin /45/ positronin kulmakorrelaatiomittausten tulokset samanlaisissa nikkelinäytteissä kuin tässä työssä käytetyt. Kuvaan 16 on piirretty kulmakorrelaatiokäyrän huipun laskentataajuus hehkutuslämpötilan funktiona puhtausiltaan erilaisissa nikkelinäytteissä. Puhtaassa nikkeliissä ja NiSb -näytteissä toipumakäyrät ovat hyvin samanlaiset kuin nyt mitatut keskimääräisen elinajan ja S-parametrin toipumakäyrät kuvissa 13 ja 15. Pienet erot lämpötiloissa johtunevat erilaisista lämpökäsittelyohjelmista. Kuvasta 16 voidaan nähdä, kuinka kulmakorrelaatioparametrin muutos alle 100°C :n lämpötiloissa vähitellen pienenee epäpuhtauspitoisuuden kasvaessa. Samalla lopullinen toipuminen siirtyy korkeammille lämpötiloille.

Kuva 17 esittää muokkauksen vaikutusta $\text{Ni}+0.10 \text{ at}\% \text{ Sb}$ -näytteen toipumiseen. Siitä voidaan havaita jo 20 %:n deformaation aiheuttavan voimakkaan muutoksen kulmakorrelaatiokäyrän huipun laskentataajuuteen näytettä hehkutettaessa. Muutos kuitenkin kasvaa muokkausasteen myötä.

8.3 Tulosten tarkastelu

Plastisen deformaation yhteydessä syntyy dislokaatioita, vakansseja ja välisija-atomeja, joista viimeksi mainitut ovat kokeellisten ja teoreettisten tulosten mukaan liikkuvia nikkeliissä jo alle 100 K :ssa /15,46,47/. Dislokaatiot tarjoavat liikkuville välisijoille voimakkaan nielun, joten muokkauksen aiheuttaman suuren dislokaatiotiheyden vuoksi suurin osa välisija-atomeista häviää niihin ja vain osa kertyy yhteen tai annihiloituu vakansseihin. Muokkauksen jälkeen nikkeliissä on siis runsaasti yksittäisiä vakansseja.

Saadut mittaustulokset voidaan selittää vakanssimallin mukaan: Puhtaassa nikkeliissä vakanssit tulevat liikkuviksi 50°C :n yläpuolella. Vapaasti liikkueensa ne joutuvat dislokaatioihin, raerajoille ja pinnoille, jolloin va-

paat vakanssit katoavat hilasta, ja positronin elinaika pienenee. Vakanssit voivat myös muodostaa renkaita, kuten viitteessä /48/ on havaittu, mutta tällaiset hilavirheet eivät positronimittauksin erotu dislokaatioista. Kuten kuvista 13, 15 ja 16 nähdään, positroniparametrit eivät enää 350 °C:n yläpuolella puhtaassa nikkeliissä muutu, vaan vastaavat täysin hehkutetun näytteen arvoja. Tällöin nikkelin rekristallisaation täytyy tapahtua välillä 230 - 350 °C, missä kaikki positroniparametrit näyttävät toipuvan.

Kun nikkelin epäpuhtauspitoisuus kasvaa, alkavat vakanssit vähitellen kertyä epäpuhtausatomien ympärille osan joutuessa edelleen vakanssinieluihin. Tämä näkyy hyvin kuvasta 16, missä positroniparametrin lasku vaiheessa III ensin pienenee ja kääntyy lopulta kasvuksi, kun epäpuhtauspitoisuus on riittävä estämään vakanssien karkaamisen hilasta. Rekristallisaatiolämpötila kasvaa kuvan 16 mukaan epäpuhtauspitoisuuden kasvaessa. Tulos on sopusoinnussa aiemman kokemuksen kanssa /1, s. 105/.

Vakanssien liikkumisen vaiheessa III ja niiden kertymisen epäpuhtautena olevien Sb -atomien ympärille osoittaa selvästi kuva 14. Siinä loukkuuntuneiden positronien elinaika τ_2 ja intensiteetti I_2 alkavat kasvaa jo alle sadan asteen lämpötiloista lähtien, siis samassa vaiheessa, missä puhtaassa nikkeliissä elinaika laskee. Elinajan τ_2 kasvu kertoo hilaan syntyneen kolmedimensioisia vakanssikertymiä. Niiden syntyminen puolestaan edellyttää, että vakanssit ovat liikkuvia. Se, miksi kuvan 13 keskimääräinen elinaika alkaa kasvaa vasta 150 °C:ssa, johtuu toisaalta siitä, että vakanssien tullessa liikkuviksi osa niistä karkaa, ja toisaalta siitä, että jatkuvasti osa positroneista loukkuuntuu dislokaatioihin. Tällöin nämä yhdessä kumoavat vakanssikertymien aiheuttaman elinajan kasvun, kunnes vakanssikertymien määrä tulee niin suureksi, että se alkaa hallita.

Kun hehkutuslämpötila nousee, kasvaa loukkuuntuneen positronin elinaika kuvan 14 mukaisesti. Tämä viittaa vakanssikertymien kasvuun. Intensiteetin I_2 voimistuminen aina 320°C :een asti osoittaa, että tähän saakka nämä mikroaukot voivat kasvaa absorboimalla yksittäisiä vakansseja, joista suuri osa on loukkuuntunut Sb-atomeihin. 320°C :n yläpuolella, missä τ_2 kasvaa ja I_2 pienenee, alkavat pienimmät mikroaukot hajota. τ_2 :n kasvu tälläkin lämpötila-alueella saattaa merkitä suurempien mikroaukkojen kasvamista vapautuvia vakansseja absorboimalla. On kuitenkin huomattava, että τ_2 kuvaa positroniloukkujen keskimääräistä kokoa, mikä kasvaa myös silloin, kun loukuista pienimmät katoavat ilman suurempien kasvua. Elinajan saturoituminen 400°C :ssa johtuu, kuten aiemmin luvussa 4.3 todettiin, jäljellä olevien aukkojen keskimääräisen koon tulemisesta niin suureksi, että positroni näkee ne vain metallin sisäisinä pintoina. Lopuksi aukkoja on niin vähän, ettei niiden positroniparametreihin aiheuttamia muutoksia kyetä erottamaan.

Kuvasta 14 voidaan edelleen nähdä, kuinka loukkuuntuneiden positronien elinaika Ni+0.10 at% Sb -näytteessä on hehkutuskäsittelyn alkuvaiheessa pienempi kuin vähemmän antimoniasisältävässä näytteessä. Osittain tämä saattaa johtua näytteiden erilaisista defektikonsentraatioista, sillä niitä ei muokattu yhtä aikaa. Havaittu ero saattaa aiheutua myös siitä, että kyseisessä näytteessä vakanssit jakaantuvat suuremman epäpuhtausmäärän kesken, jolloin kertymien koko jää pienemmäksi. Samoin vakanssien tultua liikkuviksi siitä suurempi osa niistä loukkuuntuu epäpuhtauksiin, mitä enemmän epäpuhtauksia on. Tämä näkyy selvästi kuvista 13 - 16 keskimääräisen elinajan, intensiteetin I_2 , S-parametrin ja kulmakorrelaatioparametrin voimakkaampana kasvuna Ni+0.10 at% Sb -näytteessä kuin Ni+0.03 at% Sb -näytteessä.

Havaittujen mikroaukkojen keskimääräinen koko voidaan määrätä loukkuuntuneiden positronien elinajasta. Kuva 4 si-

vulla 25 esittää teoreettisesti laskettua positronin elinajan ja mikroaukon koon välistä riippuvuutta alumiinissa ja molybdeenissa /7/. Normeeraamalla kuvassa esitetty käyrä alkavaksi positronin elinajasta nikkelin vakanssissa (182 ps) voidaan siitä myös arvioida aukkojen koko nikkelissä. Näin on saatu kuvaan 14 merkitty asteikko, joka kertoo vakanssien lukumäärän havaituissa mikroaukoissa. Siitä nähdään, että kertymät ovat melko pieniä. Esimerkiksi alueella, missä niihin loukkuuntuneiden positronien osuus on suurimmillaan, siis noin 320 °C:ssa, mikroaukot sisältävät keskimäärin 20 - 30 vakanssia.

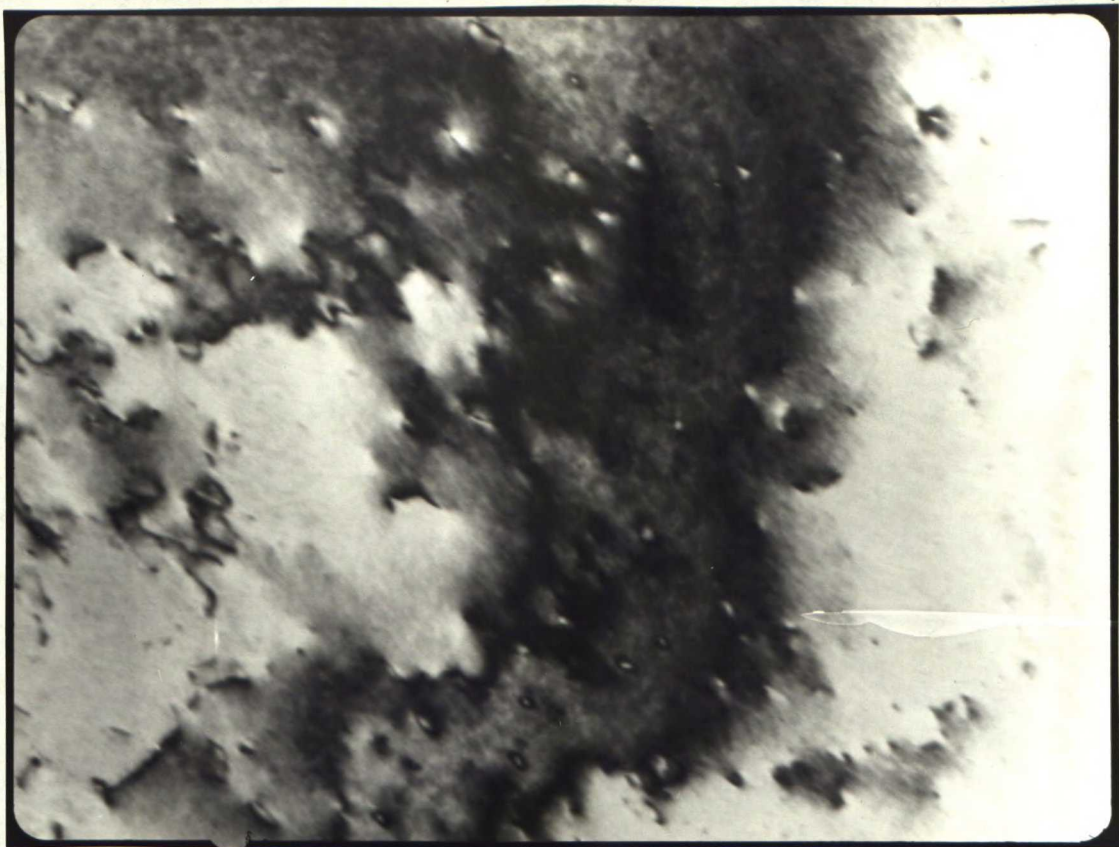
Mikroaukkojen tiheyden arvioimiseksi oletetaan, että positronin ominaisloukkuuntumisnopeus mikroaukkoon $\lambda = N \nu_v$, missä N on vakanssien lukumäärä kertymässä ja ominaisloukkuuntumisnopeus vakanssiin $\nu_v = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s} /40/$. Olettamalla hilan sisältävän vain yhdenkokoisia mikroaukkoja saadaan yhtälöstä (15) lähtien niiden tiheydeksi 320 °C:ssa:

$$\text{Ni}+0.10 \text{ at\% Sb ; } c = 13 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{Ni}+0.03 \text{ at\% Sb ; } c = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

Defektikonsentraatio näyttää seuraavan yllättävän tarkasti vastaavaa antimonipitoisuutta. Tämä omalta osaltaan todistaa antimoniepäpuhtauden tärkeää osaa mikroaukkojen muodostumisessa.

Näytteistä otettiin joitakin elektronimikroskooppikuvia VTT:n Metallurgian laboratoriossa. Eräs niistä on esitetty kuvassa 18. Tämä 185 000 -kertainen suurennos on otettu Ni+0.10 at% Sb -näytteestä, mitä oli hehkutettu viisi tuntia 350 °C:ssa. Kuvan keskivaiheilla voidaan erottaa täpliä, jotka mahdollisesti ovat positronimittauksin havaittuja vakanssikertymiä. Kuvan perusteella tehty arvio näiden konsentraatiosta ($c = 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) on samaa suuruusluokkaa, mitä positronimittaukset antavat.



KUVA 18. Elektronimikroskooppikuva kylmämuokatusta Ni+0.10 at% Sb -näytteestä hehkutettuna viisi tuntia 350 °C:ssa. (185 000 -kertainen suurennos)

Työn puitteissa mitattiin positronin elinajat muokkauksen funktiona V. Mikhalenkovin toimittamista nikkelinäytteissä, joissa oli germaniumia epäpuhtautena. Kaksikomponenttisovituksen antamat tulokset on koottu seuraavalla sivulla olevaan taulukkoon 4. Kuten siitä havaitaan, voitiin myös näissä näytteissä löytää positronille toinen, pitkä elinaikakomponentti, mikä osoittaa muokkauksen synnyttäneen mikroaukkoja. Jos ajatellaan näytteen lämpenevän muokkauksessa sitä enemmän, mitä voimakkaampi deformaatio on, on myös elinajan τ_2 ja intensiteetin I_2 käyttäytyminen kuvan 14 mukaan ymmärrettävää: vakanssit pyrkivät jälleen lämpötilan noustessa kertymään germaniumepäpuhtauden

TAULUKKO 4. Kaksikomponenttisoituksen tulokset muokatussa Ni+2 wt% Ge -näytteessä.

Ni+2 wt% Ge	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	$\bar{\tau}$ (ps)	χ
hehkutettu	116	-	-	116	1.39
def. 4.9 %	123	248	32.4	162	1.21
" 10.6 %	156	280	29.3	192	1.02
" 13.5 %	175	319	17.9	201	1.07
" 24.3 %	182	349	15.2	208	1.09

ympärille sitä suuremmiksi kertymiksi, mitä korkeampi lämpötila on. Muokattaessa näytettä hyvin voimakkaasti se lämpenee siinä määrin, että pienemmät vakanssikertymät alkavat hajota.

Saadut tulokset tukevat siis vahvasti vakanssimallia vaiheen III toipumamekanismiksi. Samalla ne osoittavat, että tietyt epäpuhtaudet aiheuttavat vakanssien yhteenkertymistä nikkelissä. Samanlainen mikroaukkojen muodostuminen kylmämuokkausta seuranneen lämpökäsittelyn aikana on havaittu myös molybdeenissa /49/. Molybdeeninäytteen puhtaus oli vain 99.9 %, joten kyseessä saattaa tässäkin tapauksessa olla epäpuhtausefekti. Mainittakoon vielä, että esimerkiksi raudassa (99.997 % ja 99.86 %) vakanssikertymiä ei ole havaittu kylmämuokkauksen jälkeisessä lämpökäsittelyssä /50/. Syynä tähän saattaa olla hiilen runsas määrä raudassa.

8.4 Yhteenveto

Suoritetut positroniannihilaatiomittaukset osoittivat, että vakanssit tulevat liikkuviksi nikkelissä noin 60°C :ssa ja aiheuttavat näin vaiheen III toipumisen. Edelleen havaittiin epäpuhtauksilla olevan erittäin suuren vaikutuksen nikkelin toipumiskäyttäytymiseen. Antimoni ja germanium katalysoivat vakanssien yhteenkertymistä. NiSb -näytteissä voitiin kylmämuokkausta seuranneen lämpökäsittelyn jälkeen havaita mikroaukkoja, joiden määrä kasvoi antimonipitoisuuden lisääntyessä. Mikroaukot kasvoivat absorboimalla joko vapaita tai epäpuhtauksiin loukkuuntuneita vakansseja, kunnes ne 320°C :n yläpuolella näyttivät hajoavan pienemmistä aukoista alkaen.

Jatkettaessa mittauksia NiSb -näytteillä tulisi suorittaa isoterminen mittaussarja lämpötila-alueella $250 - 300^{\circ}\text{C}$ mikroaukon kasvuun liittyvän aktivaatioenergian selvittämiseksi. Edelleen olisi mielenkiintoista tutkia, aiheuttaako myös neutronisäteilytys nyt havaitun kaltaisen mikroaukkojen muodostumisen. Elinaika- ja Doppler-mittauksia tulee kuitenkin vaikeuttamaan nikkelin aktivoituminen nopeiden neutronien vaikutuksesta. Kolmas ja laajin tutkimuskohde olisi erilaisten epäpuhtauksien vaikutusten tutkiminen; aiheuttavatko esimerkiksi korvaus- ja välisijaepäpuhtaudet erilaisen toipumisen tai aiheuttavatko kaikki korvausepäpuhtaudet nyt havaitun aukkojen syntymisen?

9. SÄTEILYVAURIOMITTAUKSET

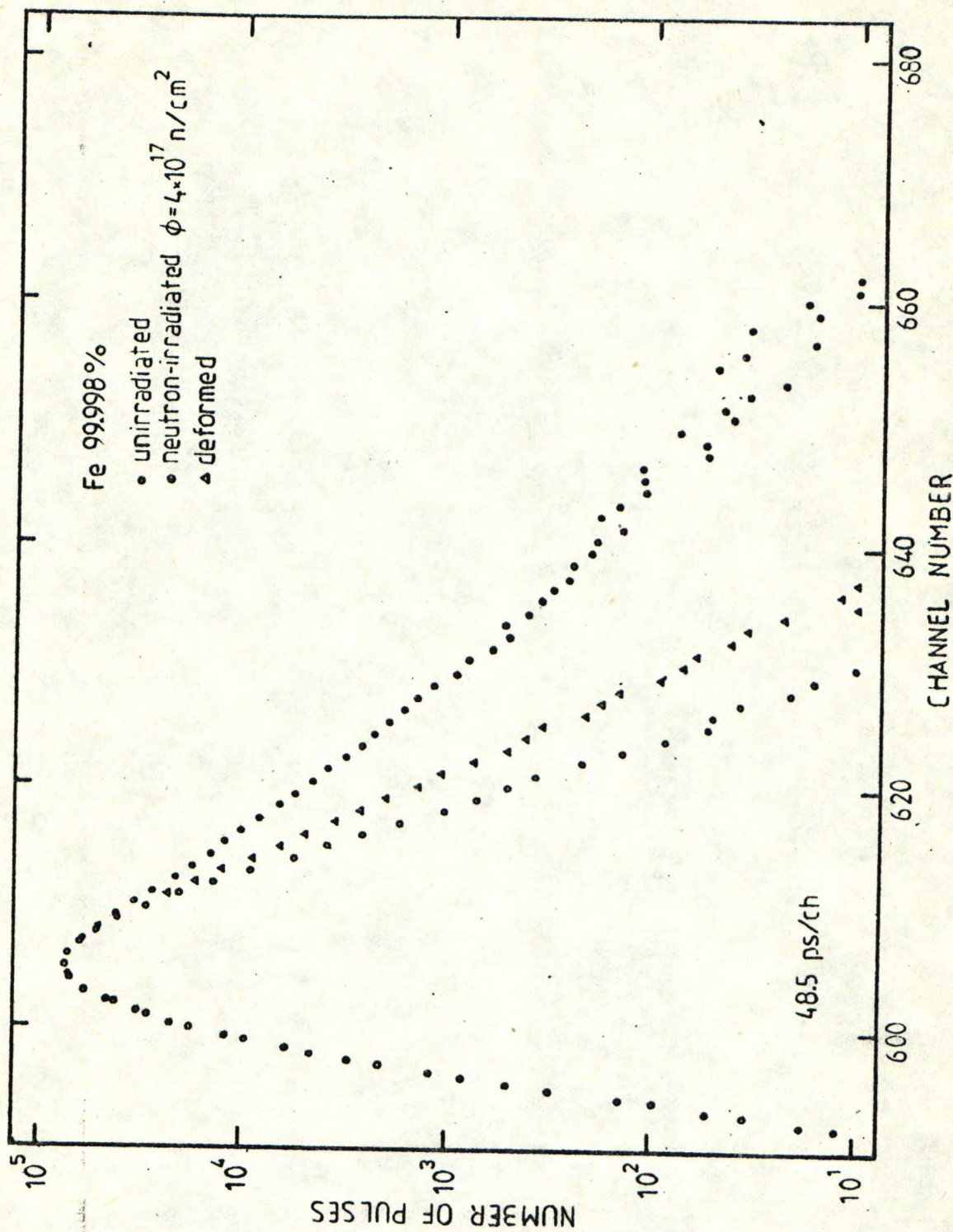
9.1 Annosriippuvuus

Rekristallisoidut näytteet (Fe 99.998 %, Fe Armco, Cu 99.999 % ja Al 99.999 %) säteilytettiin VTT:n Reaktorilaboratorion Triga reaktorissa noin 60 °C:ssa. Neutronivuo ($E > 10$ keV) F-kehän säteilytyspositiossa oli $3.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ n/cm}^2$. Säteilytyksen aiheuttaman aktivoitumisen vuoksi näytteitä säilytettiin vaihtelevia aikoja jääkaapissa ennen huoneen lämpötilassa suoritettuja positronin elinaikamittauksia. Näytteet kiillotettiin elektrolyyttisesti ennen säteilytystä ja toisen kerran ennen mittauksia.

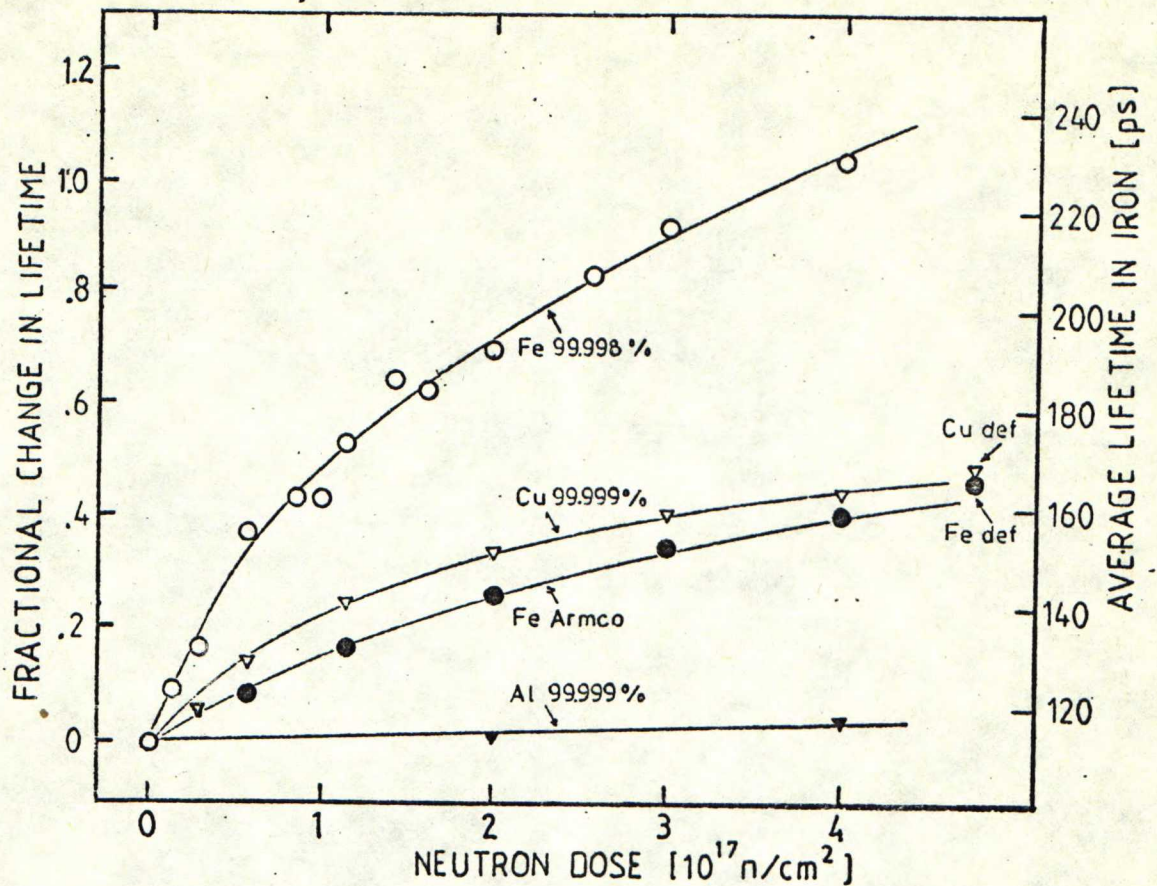
Kuva 19 osoittaa, kuinka suuria muutoksia säteilytys aiheutti positronin elinaikaspektriin puhtaassa raudassa. Hehkutetussa näytteessä ennen säteilytystä positronilla on vain yksi elinaika, mutta säteilytyksen jälkeen niitä on ainakin kaksi, joista toinen huomattavasti suurempi kuin esimerkiksi elinaika muokatussa raudassa. Pitkä elinaika osoittaa, että neutronisäteilytyksen seurauksena syntyy pieniä kolmedimensioisia vakanssikertymiä. Kaksikomponenttisoitus antoi annoksen suuruudesta riippumatta täksi pidemmäksi elinajaksi noin 300 ps, mistä kertymien kooksi voidaan arvioida 4 - 7 vakanssia.

Armco-raudassa, alumiinissa ja kuparissa muutokset elinaikaspektrissä olivat pienempiä kuin puhtaassa raudassa, esimerkiksi edellä mainittua pitkää elinaikakomponenttia ei voitu havaita.

Positronin keskimääräisen elinajan suhteellinen muutos eri näytteissä on piirretty neutroniannoksen funktiona kuvaan 20. Sen oikeassa reunassa on lisäksi asteikko, josta voidaan lukea keskimääräinen elinaika rautanäytteissä. Kuvasta nähdään, kuinka kyseinen positroniparametri alkaa saturoitua säteilytyksen synnyttämien hilavaurioiden määrän kasvaessa. Armco-raudassa ja kuparissa se lähestyy arvoaan



KUVA 19. Neutronisäteilytyksen ja muokkauksen vaikutus positronin elinaikaaspekt-
tiin puhtaassa raudassa.



KUVA 20. Positronin keskimääräisen elinajan suhteellinen muutos eri metalleissa säteilytysannoksen funktiona. (Keskimääräisen elinajan suhteellinen muutos = $(\bar{\tau} - \tau_c)/\tau_c$, missä τ_c on positronin elinaika säteilyttämättömässä hehkutetussa näytteessä.) Säteilytyslämpötila n. 60°C . Kuvaan on myös merkitty positronin keskimääräinen elinaika rautanäytteissä.

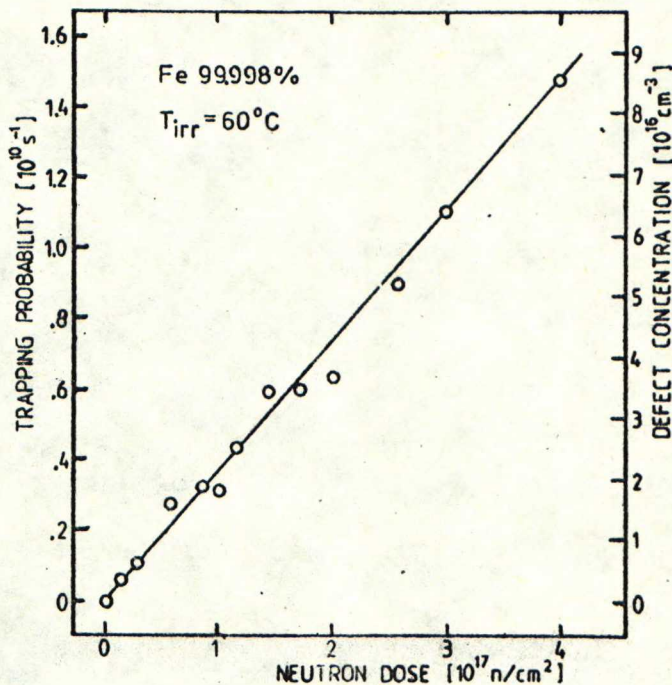
voimakkaasti muokatussa näytteessä, mikä viittaa säteilytyksen synnyttävän niihin joko vakansseja tai dislokaatiotyyppisiä virheitä. Alumiinissa havaitut muutokset elinajassa ovat hyvin pieniä.

Defektitihyden ja niiden tuottonopeuden arvioimiseksi oletetaan, että säteilytys tuottaa vain yhdenlaisia hilavaurioita, puhtaassa raudassa mikroaukkoja ja muissa näyt-

teissä dislokaatiorenkaita. Tällöin loukkuuntumismallin yhtälöstä (15) saadaan loukkuuntumistodennäköisyydeksi \mathcal{L}_m :

$$\mathcal{L}_m = \frac{1}{\tau_c} \cdot \frac{\bar{\tau} - \tau_c}{\tau_m - \bar{\tau}} \quad (26)$$

Koska $\mathcal{L}_m = \nu_m \cdot c$, eli se on suoraan verrannollinen defekti-
tiheyteen c , tulee lausekkeen (26) esittää suoraa, mikäli
kyseisten hilavirheiden tuottonopeus on vakio. Kuvassa 21
loukkuuntumistodennäköisyys \mathcal{L}_m on esitetty säteilytysan-
noksen funktiona puhtaassa raudassa. Se osoittaa, että syn-
tyvien mikroaukkojen tuottonopeus on vakio työssä käytetty-
jen suhteellisen pienten neutroniannosten alueella. Esi-
merkiksi Nakagawa et. al. /51/ ovat resistiivisyysmittauk-



KUVA 21. Positronin loukkuuntumistodennäköisyys \mathcal{L}_m ja siitä laskettu mikroaukkojen tiheys c neutroniannoksen funktiona puhtaassa raudassa (99.998 %). Ominaisloukkuuntumisnopeudelle ν_v käytetty arviota $\nu_v = 3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ja mikroaukon on arvioitu sisältävän viisi vakanssia.

sin todenneet, että säteilyvaurioiden tuottonopeus raudassa on vakio aina 10^{19} n/cm² suuruisiin annoksiin saakka.

Mikroaukkojen tiheyden laskemiseksi oletetaan, että $\dot{V} = N \dot{V}_v$, missä N on vakanssien lukumäärä mikroaukossa ja \dot{V}_v ominaisloukkuuntumisnopeus vakanssiin. Jälkimmäisen voidaan otaksua olevan raudassa samaa suuruusluokkaa kuin kuparissa tai nikkelissä, joten sille käytetään arviota $\dot{V}_v = 3 \times 10^{15}$ s⁻¹. Normeeraamalla kuvan 4 käyrä sivulla 25 alkavaksi positronin elinajasta raudan vakanssissa (165 ps) saadaan elinajan perusteella mikroaukon keskimääräiseksi kooksi viisi vakanssia. Näistä oletuksista lähtien laskettu mikroaukkojen tiheys on merkitty kuvan 21 oikeaan reunaan. Samaa suuruusluokkaa olevaan defektikonsentraatioon päädyttään myös resistiivisyyssmittauksista: Vastaavan annoksen (5.6×10^{17} n/cm²) synnyttämäksi Frenkelin parien määräksi on mitattu 100 - 200 ppm, joista kuitenkin yli 90 % rekombinoituu vaiheissa I ja II. Jäljelle jääneistä osa on edelleen yksittäisinä vakansseina, joten useamman vakanssin sisältävien mikroaukkojen konsentraatioksi tulee muutama miljoonasosa hilapaikoista, eli 1×10^{17} - 3×10^{17} cm⁻³.

TAULUKKO 5. Neutronisäteilytyksen synnyttämien hilavaurioiden oletettu defektityyppi ja niiden konsentraatio annoksen 4×10^{17} n/cm² jälkeen. Säteilytyslämpötila noin 60 °C.

METALLI	DEFEKTITYYPPI	KONSENTRAATIO
Fe 99.998%	mikroaukko	9×10^{16} /cm ³
Fe Armco	dislokaatiorengas	2×10^{10} /cm ²
Cu 99.999%	"	2×10^{10} /cm ²
Al 99.999%	"	1×10^{10} /cm ²

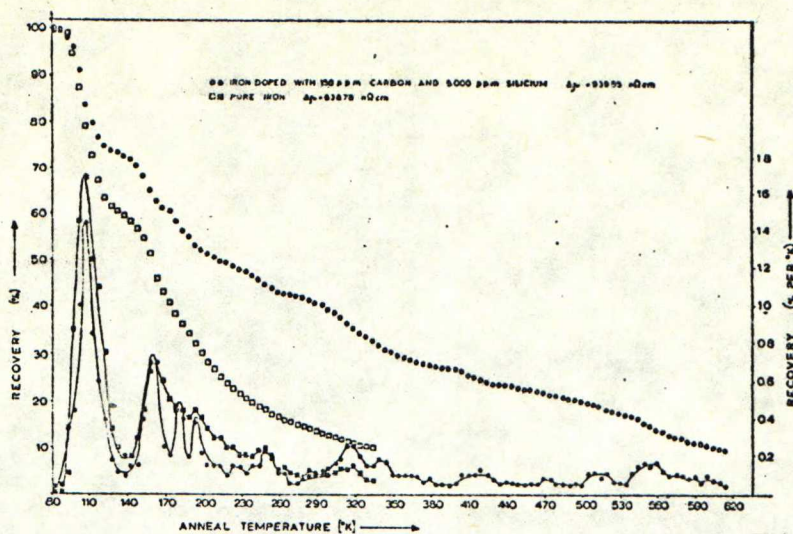
Arvioitaessa defektitiheyksiä Armco-raudassa, kuparissa ja alumiinissa oletetaan säteilytyksen synnyttäneen niihin ainoastaan dislokaatiorenkaita. Ominaisloukkuuntumisnopeudelle alumiinissa ja kuparissa käytetään kirjallisuusviitteessä /19/ annettuja arvoja: $v_{Al} = 0.066 \text{ cm}^2/\text{s}$ ja $v_{Cu} = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$. Ominaisloukkuuntumisnopeus raudan dislokaatiorenkaiseen oletetaan olevan sama kuin kuparissa. Lasketut defektitiheydet on koottu taulukkoon 5. Verrattaessa esimerkiksi kuparin dislokaatiotiheyttä viitteessä /52/ samanlaisen neutronisäteilytyksen jälkeen elektronimikroskooppilla mitattuun tiheyteen $3.5 \times 10^8 / \text{cm}^2$ voidaan nyt saadun arvion todeta olevan huomattavasti suuremman. Esitettyihin tuloksiin onkin suhtauduttava kriittisesti, sillä lauseke (26) riippuu hyvin voimakkaasti τ_d :n ja $\bar{\tau}$:n arvoista näiden ollessa lähellä toisiaan. Samoin oletus vain yhdenlaisista hilavirheistä on huono, etenkin Armco-raudassa, missä säteilyn synnyttämät vakanssit ja mahdolliset vakanssikertymät eivät luultavasti toivu säteilytyslämpötilassa.

9.2 Raudan säteilyvaurioiden toipuminen

9.2.1 Aiempia tuloksia

Hyvin suuri osa raudan säteilyvaurioiden tutkimisesta on suuntautunut selvittämään matalissa lämpötiloissa tapahtuvaa toipumista. Tähän, samoin kuin eri teräslaatuja voidaan muodostusta koskeviin tutkimuksiin ei tässä yhteydessä ole puututtu, vaan on tyydytty selvittämään keskeisiä huoneen lämpötilan yläpuolella havaittuja toipumamekanismeja.

Bryner /53/ totesi, että neutronisäteilytetyssä raudassa ei elektronimikroskoopin avulla voi havaita merkkiäkään säteilyvaurioista, ennenkuin kokonaisannos on suuruusluokkaa 10^{20} n/cm^2 . Tällöin hän havaitsi "joitakin heikkoja täpliä", jotka ilmaantuivat myös vähemmän säteilytettyyn näytteeseen, kun sitä oli hehkutettu 300°C :ssa. Korkeammissa lämpötiloissa nämä täplät kasvoivat ja muodostivat



KUVA 22. Tyypillinen neutronisäteilytetyn raudan resistiivisyyden toipumakäyrä /14/. (\square = Fe 99.999 % ja \bullet = Fe + 150 ppm C + 5000 ppm Si)

dislokaatiorenkaita. Muokkauksen Bryner havaitsi kasvattavan niiden kokoa, mutta pienentävän konsentraatiota.

Kuva 22 esittää tyypillistä puhtaan raudan (99.999 %) ja epäpuhtaan raudan (mm. hiiltä 150 ppm ja piitä 5000 ppm) resistiivisyyden toipumista hehkutuslämpötilan funktiona. Kyseisiä näytteitä on säteilytetty reaktorin neutronispekt-rissä 78 K:ssa /14/. Puhtaassa raudassa resistiivisyys on kokonaan toipunut huoneen lämpötilaan tultaessa. Kuvaan ei ole piirretty tekijöiden havaitsemaa resistiivisyyden kas-vua 340 K:n yläpuolella, koska he eivät osanneet sitä selit-tää eivätkä olleet sen todellisuudesta varmoja. Myös epäpuh-taassa raudassa vaiheet I ja II ovat hyvin voimakkaita, mut-ta resistiivisyys ei ole toipunut kokonaan vielä huoneen lämpötilassa, missä voidaan erottaa erillinen toipumajakso. Sen jälkeen resistiivisyys pienenee tasaisesti lämpötilan noustessa.

Suuren neutroniannoksen ($\phi = 10^{19} \text{ n/cm}^2$) jälkeen Nakagawa et. al. /51/ havaitsivat huoneen lämpötilan yläpuo-lella ainoastaan jatkuvan hitaan resistiivisyyden toipumi-

sen päinvastoin kuin Burger /54/, joka havaitsi pienen neutroniannoksen jälkeen selvän toipumavaiheen noin 340 K:ssa. He arvelivat eron johtuvan suuresta säteilyvaurioiden määrästä, jolloin niiden toipuminen peittää kyseisen epäpuhtauksiin liitetyn vaiheen.

Sato ja Meshii /55/ tutkivat kontrolloidun hiilipitoisuuden vaikutusta resistiivisyyden toipumiseen. He totesivat, että elektronisäteilytetty rauta toipuu 300 K:ssa sitä voimakkaammin, mitä suurempi hiilipitoisuus on. Puhtaassa raudassa (hiilikonsentraatio < 1 ppm) he eivät havainneet toipumista välillä 270 - 450 K, mistä he päättelivät vakanssien liikkuvan raudassa vasta 450 K:n yläpuolella.

Kimura on viitteessä /56/ koonnut yhteen resistiivisyyssmittausten tuloksia sammutetussa raudassa. Hänen mukaansa niissä voidaan yleisesti havaita kolme toipumavaihetta lämpötiloissa 370 K, 470 K ja 580 K, joista kaksi ensin mainittua hän yhdistää välisijaepäpuhtauksiin ja viimeisen vaiheen vakanssien migraatioon.

Välisijaepäpuhtauksien suurta vaikutusta raudan toipumiseen ovat Diehl et. al. korostaneet viitteessä /57/. Esimerkiksi hiili ja typpi tulevat heidän mukaansa liikkuviksi huomattavasti vakanssia alhaisemmissa lämpötiloissa ja loukkuuntuvat tuolloin vakansseihin. Näin ollen toipumakäyristä ei yleensä saada selville suoraan sitä lämpötilaa, missä vakanssien migraatio alkaa. Heidän mukaansa tämä tapahtuu 470 K:ssa.

Horak ja Blewitt /6/ tutkivat sekä termisen että nopean neutronivuon vaikutusta raudan resistiivisyyteen. He totesivat, että säteilytyksen aiheuttamalla transmutaatioilla on vain vähäinen vaikutus toipumiseen raudassa jo ennestään olevien epäpuhtauksien rinnalla. Termisen säteilytyksen aiheuttama resistiivisyyden lisäys oli vain muutama prosentti vastaavasta nopeiden neutronien aiheuttamasta muutoksesta, mikä osoittaa, ettei aktivoitumistuotteiden hajotessaan saama rekyyli ole merkittävä säteilyvauriöläh-

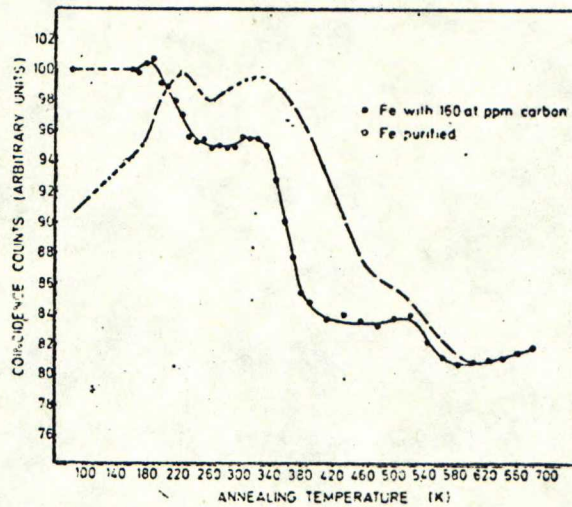
de nopeiden neutronien rinnalla.

Nimenomaan hiilen käyttäytymistä neutronisäteilytetys-
sä ja muokatussa raudassa ovat seuranneet Fujita et. al.
/58/ käyttäen resistiivisyyden, sisäisen kitkan ja vapautu-
van energian mittauksia. Sisäisen kitkan mittaukset osoit-
tivat hiilen katoavan välisijapaikaltaan noin 320 K:ssa sä-
teilytetyssä näytteessä, mutta säteilyttämättömässä vasta
430 K:ssa. Jälkimmäisessä tapauksessa elektronimikroskooppi-
kuvat paljastivat hiilen muodostaneen metastabiileja karbi-
dierkaumia. Fujita et. al. mittasivat myös hiilen sidosenen-
gian sekä säteilytyksen synnyttämässä loukuissa että karbi-
deissa. Koska se oli ensin mainituissa suurempi, he päätte-
livät, että niihin loukkuunnuttuaan hiili ei enää kykene
erkautumaan karbideiksi. Pienen neutroniannoksen jälkeen he
havaittivat resistiivisyyden toipuvan molempia mekanismeja
käyttäen.

Blythe /9/ on suorittanut magneettisen jälkiefektin
mittauksia näytteillä, joissa oli kontrolloidut määrät hii-
li- ja typpiepäpuhtauksia. Lähes 10^{19} n/cm² suuruisen an-
noksen jälkeen hän havaitsi välillä 270 - 470 K monimut-
kaisen relaksaatiospektrin, jonka voimakkuus kasvoi epäpuh-
tauspitoisuuden myötä. Relaksaatiosta suurin osa hehkuuntui
pois alle 470 K:n lämpötiloissa. Tämän hän katsoi aiheutu-
van hiili-vakanssi- ja typpi-vakanSSIParien migraatiosta.
Jäljelle jäänyt osa toipui vasta välillä 490 - 600 K ja sen
hän liitti suurempien epäpuhtaus-vakanSSikompleksien reorien-
toitumiseen.

Snead et. al. /59/ lienevät ensimmäiset, jotka käyt-
tivät positroniannihilaatiotekniikkaa raudan säteilyvaurioi-
den selvittämiseen tutkiessaan elektronisäteilytyksen ja
muokkauksen vaikutuksia kulmakorrelaatiokäyrään. He havait-
sivat muokkauksen aiheuttamat muutokset suuremmiksi kuin
elektronisäteilytyksen, jonka synnyttämät defektit he tote-
sivat täysin toipuneen 370 K:ssa. Tämän Snead et. al. arve-
livat johtuvan hiilen loukkuuntumisesta vakansseihin. Sen

sijaan muokatussa raudassa he eivät nähneet tätä vaihetta lainkaan, minkä he uskoivat aiheutuvan dislokaatioiden tarjoamista nieluista hiilelle. Toipumisen noin 500 K:ssa he yhdistivät vakanssien ja divakanssien migraatioon ja mahdolliseen yhteenkertymiseen. Rekristallisaation Snead et. al. havaitsivat tapahtuvan 670 K:n yläpuolella.



KUVA 23. Kulmakorrelaatioparametri hehkutuslämpötilan funktiona neutronisäteilytetyssä raudassa /60/.

○ = Fe (hiilipitoisuus < 5 ppm)

● = Fe + 160 ppm C

Positronin kulmakorrelaatiota käyttivät myös Weller et. al. /60/ tutkiessaan neutronisäteilytetyn puhtaan raudan (hiilipitoisuus < 5 ppm) ja hiilletetyn raudan (hiilipitoisuus 160 ppm) toipumista annoksen 3×10^{17} n/cm² jälkeen. Heidän mittaamansa toipumakäyrä on esitetty kuvassa 23. Huoneen lämpötilan yläpuolella sijaitsevan vaiheen hekin liittivät hiili-vakanssikompleksien muodostumiseen, mitä oletusta tukivat myös sisäisen kitkan mittaukset osoittaessaan hiilen katoavan juuri tällöin välisija-asemastaan. Snoekin piikin ilmaantuminen relaksaatiospektriin ja kuvassa 23 samanaikaisesti havaittava positroniparametrin lasku osoittavat Weller et. al. mukaan, että hiili-vakanssikompleksit hajoavat 520 K:n yläpuolella, jolloin myös vapautu-

neet vakanssit välittömästi hehkuuntuvat pois.

Gauster /61/ havaitsi myös suurehkoja muutoksia kulmakorrelaatiokäyrässä tutkiessaan neutronisäteilytyksen aiheuttamia vaurioita paineastiateräksissä.

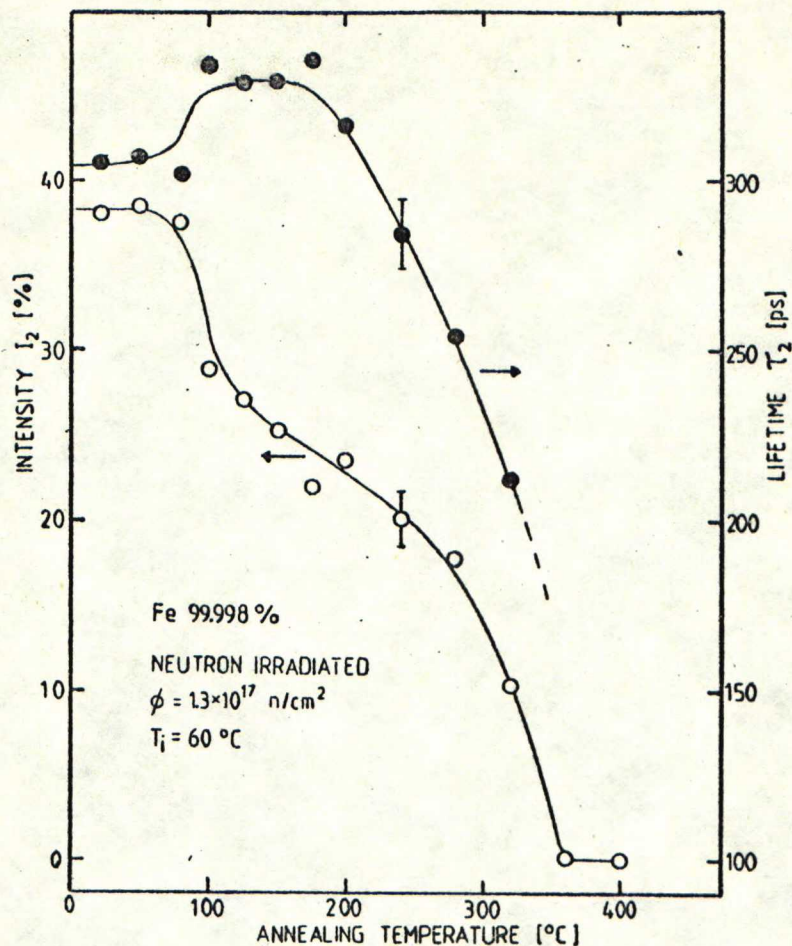
Positronin elinaikamittauksia on tehty neutronisäteilytetyissä alumiinissa /62/ ja molybdeenissa /63 - 65/, mutta toistaiseksi sitä ei ole sovellettu raudan säteilyvaurioiden tutkimisessa.

9.2.2 Positronin elinaikamittausten tulokset

Tutkittaessa säteilyvaurioiden toipumista raudassa käytettiin Fe 99.998 -näytettä ($\phi = 1.3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$) ja Fe Armco -näytettä ($\phi = 4 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$). Isokroninen lämpökäsittely tehtiin osaksi lämpökaapissa, osaksi tyhjiöuunissa. Hehkutusaika oli 30 minuuttia, minkä jälkeen näytteiden annettiin hitaasti jäähtyä huoneen lämpötilaan, missä elinaikamittaukset suoritettiin.

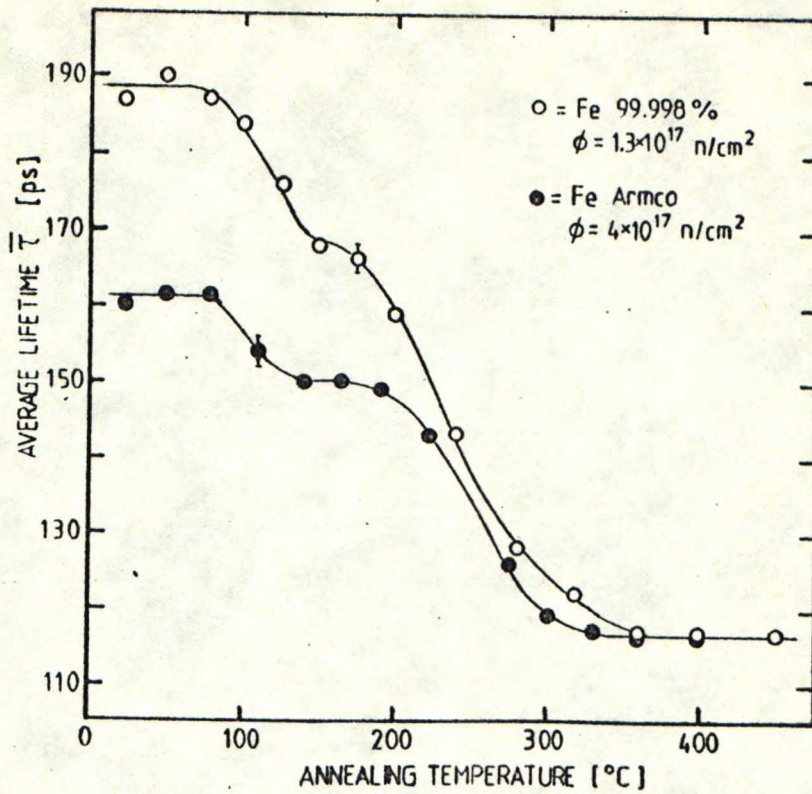
Puhtaassa raudassa mitatut elinaikaspektrit sovitettiin kahdella elinaikakomponentilla. Seuraavalla sivulla on kuvaan 24 piirretty loukkuuntuneiden positronien elinaika τ_2 ja intensiteetti I_2 hehkutuslämpötilan funktiona. Kuvassa esitetyt virherajat vastaavat sovitusohjelman antamaa tilastollista virhettä. Elinaika on heti säteilytyksen jälkeen noin 300 ps, mistä se hieman kasvaa 100 °C:ssa, jolloin samalla intensiteetti I_2 laskee hyvin jyrkästi. 200 °C:n yläpuolella alkavat sekä τ_2 että I_2 pienentyä, eikä 350 °C:n jälkeen pidempää, positronin loukkuuntumiseen liittyvää elinaikaa enää voi havaita. Toipuminen kahdessa vaiheessa näkyy myös kuvasta 25, missä positronin keskimääräinen elinaika on esitetty hehkutuslämpötilan funktiona.

Säteilytetyssä Armco-raudassa ei lämpökäsittelyn missään vaiheessa voitu erottaa kahta selvästi toisistaan poikkeavaa elinaikakomponenttia ja sovitus tehtiinkin yhdellä



KUVA 24. Säteilyvaurioihin loukkuuntuneiden positronien elin aika τ_2 (●) ja intensiteetti I_2 (○) isokro-
nisen hehkutuslämpötilan funktiona puhtaassa rau-
dassa (99.998 %). Neutroniannos $1.3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$
ja säteilytyslämpötila n. 60°C .

elinajalla. Mitattu toipumakäyrä on piirretty kuvaan 25 yh-
dessä puhtaan raudan toipumakäyrän kanssa. Siitä voidaan
nähdä, kuinka myös Armco-rauta toipuu kahdessa vaiheessa,
ensin noin 100°C :ssa ja sitten 200°C :n yläpuolella.
 350°C :n jälkeen näyte on jo kokonaan toipunut säteilytyk-
sen synnyttämistä defekteistä. Huomautettakoon vielä kuvis-
ta 24 ja 25, että niissä esitettyjen käyrien kaksi ensim-
mäistä pistettä on mitattu säteilytyslämpötilan alapuolella.



KUVA 25. Positronin keskimääräinen elinaika hehkutuslämpötilan funktiona neutronisäteilytetyissä rautanäytteissä. Säteilytyslämpötila n. 60 °C.

○ = Fe 99.998 % ($\phi = 1.3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$)
 ● = Fe Armco ($\phi = 4 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$)

9.2.3 Tulosten tarkastelu

Kuten kappaleesta 9.2.1 kävi ilmi, on raudan toipuminen huoneen lämpötilan ja 100 °C:n välillä tavallisesti yhdistetty hiilen migraatioon perustuen lähinnä sisäisen kitkan mittausten antamiin tuloksiin. Hiilen ja muiden pienten välisijaepäpuhtauksien liikkuminen kykenee myös selvittämään positronin elinajan käyttäytymisen:

Puhdaskin rauta sisältää yleensä jonkin verran vaikeasti poistettavia välisijaepäpuhtauksia. Niinpä esimerkiksi tässä työssä käytetyssä Koch-Light LTD:n toimittamassa Fe 99.998 % -näytteessä on Outokumpu OY:n suorittamien analyysien mukaan mm. 20 appm hiiltä. Sen loukkuuntuminen säteilytyksen synnyttämiin vakansseihin ja pieniin vakanssikertymiin selittääkin kyseisessä näytteessä noin 100 °C:ssa havaitun toipuman. Tällöin positroniloukkujen keskimääräinen koko kasvaa, mikä nähdään elinajan τ_2 kasvuna, mutta samanaikaisesti niiden määrä pienenee, mikä taas nähdään intensiteetin I_2 laskuna. Toipumavaiheen jälkeen puhtaaseen rautaan kuitenkin vielä jää mikroaukkoja, koska pitkä elinaika τ_2 voidaan edelleen havaita. Tämä johtunee siitä, että näytteessä ei ole riittävästi hiiltä täyttämään kaikkia säteilyn synnyttämiä defektejä. Sen sijaan Armco-raudassa epäpuhtauksia on runsaasti, jolloin kaikki vakanssit ja mikroaukot täyttyvät niillä, eikä pitkää elinaikakomponenttia voida havaita. Alustavat nestetyypen lämpötilassa suoritettut mittaukset osoittivat, että kuvassa 25 Armco-raudassa havaittava toipuminen noin 100 °C:ssa on jatkoa jo alhaisemmissa lämpötiloissa alkaneelle prosessille, jonka seurauksena mikroaukkoihin viittaava elinaika katoaa. Se, miksi toipuminen Armco-raudassa alkaa huomattavasti puhdasta rautaa alhaisemmissa lämpötiloissa johtunee sen suuresta epäpuhtauspiitoisuudesta ja monista erilaisista epäpuhtauksista.

Välillä 100 - 200 °C puhtaassa raudassa on siis jäljellä mikroaukkoja ja hiilen täyttämiä vakansseja (ja mahdollisesti myös vapaita vakansseja tai hiilen täyttämiä mikroaukkoja hiilikonsentraatiosta riippuen). Armco-raudassa on lähinnä hiili-vakanssipareja tai hiili-vakanssikertymiä. Molemmissa näytteissä saattaa näiden lisäksi olla vielä dislokaatiorenkaitakin, joita sekä elektroni- että neutronisäteilytyksen on havaittu synnyttävän /53, 66/. Puhtaassa raudassa niiden vaikutus positroniparametreihin sotkeutuu vakanssikertymien kanssa, eikä niitä näin ollen kyetä erotta-

maan. Armco-raudassa mitattu elinaika $\tau = 150$ ps sen sijaan saattaa olla peräisin positronien loukkuuntumisesta dislokaatioihin, mutta se voi olla myös positronin elinaika hiilen osittain täyttämässä mikroaukossa.

Puhtaassa raudassa jäljelle jääneet mikroaukot alkavat hajota 200°C :n yläpuolella, mikä nähdään kuvassa 24 sekä loukkuuntuneen positronin elinajan τ_2 että intensiteetin I_2 pienenemisenä. Merkille pantavaa on, että mikroaukot eivät ala kasvaa toisten hajotessa vapautuneiden vakanssien avulla, vaan aukkojakautuman keskimääräinen koko vähitellen pienenee. I_2 :n pieneneminen puolestaan kertoo, että hajoamisessa vapautuvat vakanssit ovat liikkuvia ja menetetään suurelta osin erilaisiin vakanssinieluihin (dislokaatiot, pinnat, raerajat). Paljon kiistelty vakanssin migraatio näyttää siis tapahtuvan 200°C :ssa tai sen alapuolella edellyttäen kuitenkin, että liike ei tapahdu pelkästään kaksoisvakanssien muodossa, joiden migraatioenergian uskotaan olevan samaa suuruusluokkaa tai jopa pienemmän kuin vapaan vakanssin /15/.

Armco-raudassa positronin elinajan toipuminen tapahtuu samanaikaisesti kuin puhtaassakin raudassa. Tämä osoittaa hiili-vakanssikertymien hajoavan samoissa lämpötiloissa kuin pelkät vakanssikertymät. Tulos on hyvin sopusoinnussa viitteessä /60/ mainitun Snoekin piikin ilmentymiseen n. 250°C :ssa $^{\circ}\text{C}$:ssa: kompleksin hajotessa hiili joutuu takaisin välisija-asemaan ja vakanssit annihiloituvat nieluihin.

Mielenkiintoinen piirre säteilyvaurioiden toipumisessa on, että ne ovat jo täysin toipuneet noin 350°C :ssa, kun esimerkiksi muokattu rauta toipuu vasta 500°C :ssa /50/. Tästä voidaan päätellä, että mikäli säteilytys synnyttää dislokaatiorenkaita, ne ovat huomattavasti pienempiä kuin muokkauksen synnyttämät tai dislokaatiorakenteet poikkeavat muuten huomattavasti toisistaan.

Vaikka välisijaepäpuhtauksien liike huoneen lämpötilan yläpuolella kykeneekin selittämään saadut mittaustulokset,

voidaan ne tulkita myös toisin, mikäli unohdetaan aiemmat tutkimukset hiilen liikkumisesta. Voidaan nimittäin ajatella, että vakanssit tulevat liikkuviksi n. 100°C :ssa. Tällöin kuvassa 24 havaittu τ_2 :n kasvu ja I_2 :n samanaikainen lasku johtuisivat vastaavasti positroniloukkujen keskimääräisen koon kasvusta ja niiden lukumäärän pienenemisestä vakanssien kadottua hilasta. Jotta Armco-raudan vastaava toipumavaihe voitaisiin myös selittää vakanssien migraationa, on oletettava, että epäpuhtausatomit tullessaan vakanssia alhaisemmissa lämpötiloissa liikkuviksi loukkuuntuisivat vain vakanssikertymiin tai dislokaatiorenkaisiin jättäen hilaan vapaita vakansseja. Näin voitaisiin toisaalta paremmin ymmärtää, miksi toipuminen Armco-raudassa alkoi jo hyvin alhaisissa lämpötiloissa, mutta jatkui vielä huoneenlämpötilan yläpuolellakin.

Edellinen tarkastelu osoittaa, kuinka vaikeata toipumakäyrien yksikäsitteinen tulkitseminen on siinäkin tapauksessa, että tutkittavana on vain aukkotyypiset hilavirheet. Vaikeudet moninkertaistuvat, kun tutkittavana on käyrä, johon vaikuttavat kaikki hilassa olevat defektit.

Tulosten silmiinpistävin piirre on puhtaassa raudassa heti säteilytyksen jälkeen havaittu pitkä elinaika, n. 300 ps, sillä tämä osoittaa metalliin syntyneen kolmedimensioisia vakanssikertymiä, mikroaukkoja. Kuten kappaleessa 9.1 todettiin, voidaan elinajasta päätellä niiden sisältävän keskimäärin 4 - 7 vakanssia. Alustavat nestetyypen lämpötilassa suoritettut kokeet ovat lisäksi osoittaneet, että mikroaukot syntyvät suoraan säteilytyksen vaikutuksesta eivätkä säteilyvaurioiden toipumisen yhteydessä. Aiemmin neutronisäteilytetyillä raudoilla suoritetuissa tutkimuksissa niiden olemassaoloa ei ole suoraan kyetty havaitsemaan. Sen sijaan eräät tietokonesimuloinnit ovat ennustaneet niiden syntymisen /3/, kuten kuvat 2a ja 2b sivulla 10 osoittavat. Kuvan 2b mukaan ne säilyisivät vielä 800 K :ssa, joskin lukumäärältään huomattavasti vähentyneinä. Nyt saatujen tulosten,

samoin kuin kuvassa 23 esitettyjen viitteen /60/ tulosten mukaan nämä vakanssikertymät hajoavat kuitenkin jo alle 600 K:n lämpötiloissa kokonaan.

Petersen et. al. /63 - 65/ ovat havainneet mikroaukkoja myös neutronisäteilytetyssä molybdeenissa, toisessa bcc-hilaisessa metallissa. Päin vastoin kuin tässä työssä he totesivat mikroaukkojen kasvavan hehkutuslämpötilan myötä. Ero saattaa johtua erilaisista neutroniannoksista, mutta myös molybdeenissa (puhtaus 99.9 %) mahdollisesti olevista epäpuhtauksista, jotka aiheuttaisivat vakanssien yhteenkertymisen samoin kuin antimoni nikkelissä.

Mikroaukkojen löytyminen kahdesta bcc-hilaisesta metallista herättää kysymyksen, onko niiden syntyminen neutronisäteilytyksen primäärisinä tuotteina tyypillinen ilmiö vain tietyn hilasymmetrian omaavissa metalleissa. Alustavat mittaukset nestetypen lämpötilassa nimittäin osoittivat, ettei alumiiniin synny mikroaukkoja. Ero saattaa tietysti aiheutua siitäkin, että kevyenä metallina alumiiniin syntyvien defektien määrä on pieni, tai että vauriot alumiinissa toipuvat jo varsin alhaisissa lämpötiloissa.

9.3 Säteilyvauriot kuparissa

9.3.1 Aiempia tuloksia

Elektronisäteilytetyn ja sammutetun kuparin on todettu toipuvan kahdessa vaiheessa, ensin 250 K:ssa ja sitten 500 K:ssa /15/. Käsitykset näiden vaiheiden toipumamekanismeista vaihtelevat sen mukaan, mitä mallia käytetään selittämään vaiheen III toipuminen. Esimerkiksi välisijamalli liittää ne vastaavasti välisijojen ja vakanssien liikkumiseen. Vakanssimalli taas selittää toipumisen 250 K:ssa aiheutuvan vakanssien migraatiosta ja toipumisen 500 K:ssa erilaisten defektikertymien hajoamisesta. Myös neutronisäteilytetyn kuparin on hyvin suurelta osin havaittu toipuvan

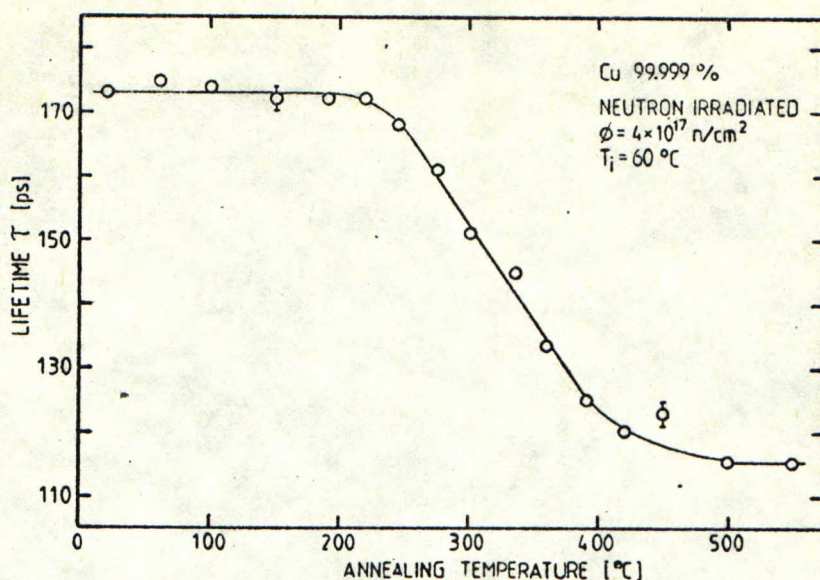
huoneen lämpötilan alapuolella. Sen yläpuolella toipuminen on jatkuvaa, mutta hidasta, kunnes jälleen 500 K:n tienoil-la voidaan havaita selvä vaihe, jossa neutronisäteilytetty kupari lopullisesti toipuu /6, 67/.

Mantl /16/ on havainnut vaiheessa III muodostuvan vakanssikertymiä tutkiessaan elektronisäteilytettyä kuparia Doppler-mittauksin. Neutronisäteilytyksen 50 °C:ssa hän havaitsi tuottavan kupariin dislokaatiorenkaita, samoin kuin Wilkens 80 °C:ssa /52/. Näissä näytteissä Mantl havaitsi Doppler-parametrin laskevan tasaisesti lämpötilaan 500 K asti, minkä hän arveli johtuvan pienempien vakanssityyppisten dislokaatiorenkaiden hajoamisesta. Suurempien vakanssirenkaiden yhtäaikainen hajoaminen aiheuttaa kiteeseen voimakkaan vakanssien ylikyllästyksen, jolloin osa niistä pyrkii kertymään yhteen suuremman osan kuitenkin joutuessa vakanssinieluihin. Näin Mantl selitti havaitsemansa Doppler-parametrin jyrkän kasvun 570 K:ssa. Säteilyvaurioiden hän totesi toipuvan kokonaan 700 K:een tultaessa.

Positronin elinaikamittauksin ovat myös Hinode et. al. /18/ havainneet vakanssikertymien muodostumisen vaiheen III aikana elektronisäteilytetyssä kuparissa. Syntyneet mikroaukot hajosivat vasta 900 K:ssa. Lisäksi Hinode et. al. totesivat vakanssien kertymistä renkaiksi, jotka katosivat noin 600 K:ssa.

9.3.2 Mittaustulokset ja niiden tarkastelu

Kuparin toipumakäyrä mitattiin näytteellä, jota oli säteilytetty 60 °C:ssa neutroniannokseen $\phi = 4 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ saakka. Isokroninen lämpökäsittelyaika oli 30 minuuttia. Elinaikaspektrissä ei voitu hehkutuksen missään vaiheessa havaita kahta komponenttia, joten ne sovitettiinkin yhdellä elinajalla. Näin saadut tulokset on esitetty kuvassa 26. Siihen piirretyt virhearviot vastaavat sovitushjelman anta-



KUVA 26. Positronin elinaika neutronisäteilytetyssä kuparissa (99.999 %) hehkutuslämpötilan funktiona.

mia tilastollisia virheitä. Niiden rajoissa positronin elinajassa ei voida havaita muutoksia ennen kuin se 220 °C:n yläpuolella alkaa tasaisesti laskea ja saavuttaa täysin hehkutettua näytettä vastaavan elinajan noin 500 °C:ssa.

Tuloksista voidaan päätellä, että neutronisäteilytys ei aiheuttanut kolmedimensioisia vakanssikertymiä, vaan elinaika säteilytyksen jälkeen vastasi lähinnä elinaikaa dislokaatiossa tai vakanssissa. Viitteiden /15, 16 ja 18/ mukaan vakanssit kuitenkin liikkuvat kuparissa jo huoneen lämpötilan alapuolella, joten niiden konsentraatio 60 °C:ssa suoritettun säteilytyksen jälkeen on hyvin pieni. On siis ilmeistä, että kupariin oli syntynyt vakanssi- ja välisijatyyppejä dislokaatiorenkaita, jotka alkoivat hajota 220 °C:n yläpuolella. Mantlin havaitsemaa aukkomuodostusta n. 300 °C:ssa ei voitu nähdä, mikä saattoi johtua erilaisista neutroniannoksista. Ero voi aiheutua myös näytteiden erilaisuudesta, joskin molempien näytteiden puhtaudeksi oli annettu 99.999 %.

Verrattaessa kuvan 26 toipumakäyrää Dauwen et. al. /68/ tai Myllylän et. al. /69/ mittaamaan positronin elinajan

toipumiseen muokatussa kuparissa havaitaan silmiinpistävä ero toipumisnopeudessa. Tämä viittaa siihen, että neutronisäteilytyksen synnyttämien dislokaatiorenkaiden kokojakautuma on hyvin suuri. Tästä voidaan päätellä säteilytyksen aikana jatkuvasti ydintyvän uusia renkaita aiemmin ydintyneiden samanaikaisesti kasvaessa. Myllylä et. al. havaitsivat muokatussa kuparissa elinajan laskun n. 120 °C:ssa ja yhdistivät sen polygonisaatioon. Tällaista ilmiötä ei säteilytetyissä näytteissä havaittu, mikä johtunee muokkauksen ja säteilytyksen synnyttämien dislokaatorakenteiden erilaisuudesta.

9.4 Säteilyvauriot alumiinissa

Kuten kuvasta 20 havaitaan, neutronisäteilytyksen 60 °C:ssa aiheuttama muutos positronin elinaikaan on hyvin pieni. Tälle on nähtävissä kaksikin syytä: Kevyenä atomina alumiinin PKA menettää huomattavan osan energiastaan ionisoitumisen kautta, jolloin neutronisäteilytyksen tuottamien primääristen hilavirheiden määrä pienenee. Toisaalta suuri osa alumiinin hilavirheistä, esimerkiksi vakanssit toipuvat jo säteilytyslämpötilan alapuolella /15/, joten jäljelle jääneet defektit ovat lähinnä dislokaatiorenkaita. Positronin pieni ominaisloukkuuntumisnopeus alumiinin dislokaatioon edelleen korostaa eroa esimerkiksi kupariin, missä myös hilavirheistä suurin osa toipuu säteilytyslämpötilassa.

Suurten neutroniannosten jälkeen alumiinissa todettuja aukkoja /16, 62/ ei tässä työssä voitu havaita säteilytysannoksen pienuudesta johtuen.

Elinajan pienestä muuttumisesta johtuen isokronista lämpökäsittelyä ei alumiininäytteille suoritettu.

9.5 Yhteenvedo säteilyvauriomittauksista

Suoritetut positronin elinaikamittaukset osoittivat menetelmän herkäksi metallin säteilyvaurioille. Tarvittavat defektikonsentraatiot voidaan näin ollen saavuttaa jo pienillä neutroniannoksilla, mikä mahdollistaa myös VTT:n Triga reaktorin käytön metallien säteilyvauriotutkimuksiin.

Neutronisäteilytyksen havaittiin synnyttävän puhtaassa raudassa muutamia vakansseja sisältäviä mikroaukkoja, joiden olemassaolon olivat aiemmin eräät tietokonesimuloinnit ennustaneet. Työssä käytetyillä suhteellisen pienillä neutroniannoksilla ($\phi \leq 4 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$) niiden tuottonopeus osoittautui vakioksi. Alustavissa nestetyypen lämpötilassa suoritetuissa säteilytyksissä mikroaukkoja havaittiin syntyvän myös runsaasti erilaisia epäpuhtauksia sisältävään kaupalliseen Armco-rautaan. Sen sijaan 60°C :ssa tapahtuneen säteilytyksen jälkeen niitä ei voitu Armco-raudassa nähdä.

Isokroninen lämpökäsittely osoitti raudan säteilyvaurioiden toipuvan pääasiassa kahdessa eri vaiheessa, ensin lämpötilassa 100°C ja sitten lopullisesti välillä $200 - 350^\circ\text{C}$. Ensin mainittu toipumavaihe liitettiin välisijae epäpuhtauksien, lähinnä hiilen, migraatioon; hiili täyttää säteilyn synnyttämät vakanssit, ja mikäli sitä on riittävästi, myös mikroaukot. Lämpökäsittelyn kuluessa mikroaukkojen ei havaittu kasvavan, vaan ne hajosivat yhdessä hiili-vakanssikertymien kanssa 200°C :n yläpuolella. Niiden hajoaminen osoittaa, että vakanssit liikkuvat raudassa viimeistään lämpötilassa 200°C .

Alumiinissa ja kuparissa mikroaukkojen syntymistä ei havaittu. Säteilytetyssä alumiinissa muutokset elinajassa olivat pieniä. Kuparissa säteilytyksen jälkeen mitattu elin-aika viittasi dislokaatiotyyppeisiin hilavaurioihin, jotka toipuivat pois laajalla lämpötila-alueella $220 - 450^\circ\text{C}$.

Jatkettaessa säteilyvauriomittauksia tulisi pyrkiä selvittämään, mitkä tekijät vaikuttavat mikroaukkojen syntyyn. Koska neutronisäteilytyksen aiheuttamista hila-vaurioista osa toipuu jo huoneen lämpötilan alapuolella, olisi jatkossa säteilytyksiä tehtävä myös 77 K:ssa, mihin VTT:n Reaktorilaboratorion säteilytyskryostaatti suo mahdollisuuden. Toinen, ja ehkä tärkeämpi tutkimuskohde olisi selvittää niitä tekijöitä, jotka vaikuttavat vakanssien kertymiseen aukoiksi. Esimerkiksi erilaisten epäpuhtauksien ja muokkausasteiden vaikutus tulisi tutkia. Positroniannihilaation avulla voitaisiin myös helposti ratkaista vakanssien liikkumislämpötila raudassa, mikä edelleen on epäselvä ja vailla aukotonta todistusta. Tämä vaatii kuitenkin, jossa on erittäin vähän välisijaepäpuhtauksia, jotta niiden mahdollinen loukkuuntuminen vakansseihin ei aiheuttaisi tulkintakysymyksiä..

10. YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin kylmämuokkauksen ja neutronisäteilytyksen synnyttämiä hilavirheitä sekä niiden käyttäytymistä isokronisessa lämpökäsittelyssä positroniannihilatiota käyttäen. Menetelmän etuna on sen herkkyys vain vakanssityyppisille hilavirheille. Positronimittauksin voidaan muun muassa seurata vakanssien yhteenkertymistä ja näin päästä käsi tekijöihin, jotka aiheuttavat aukkojen muodostumisen.

Positronin elinaikamittauksia varten rakennettiin detektorit ja koottiin muu laitteisto kaupallisista NIM-moduuleista. Suoritetut mittaukset osoittivat laitteiston täyttäneen sille asetetut vaatimukset; sillä voitiin saavuttaa varsin tyydyttävä aikaresoluutio 240 ps samalla, kun laitteiston efektiivisyys ja stabiilisuus olivat hyvät. Tässä työssä kokeiltiin menestyksellisesti myös Doppler-mittauksia, joissa käytettiin kaksipistestabilointia. Jatkossa tehtäviä säteilyvauriotutkimuksia ajatellen laitteistoon lisättiin erityinen koinssidenssipiiri, jonka tarkoituksena oli pienentää aktivoituneen näytteen aiheuttamaa taustaa annihilaatioviivan kohdalla.

Kylmämuokatuilla nikkelinäytteillä suoritetut mittaukset osoittivat vakanssien liikkuvan nikkelissä n. 60 °C:ssa aiheuttaen näin paljon kiistellyn vaiheen III toipumisen. Lisäksi epäpuhtauksien todettiin vaikuttavan erittäin voimakkaasti nikkelin vakanssien toipumiskäyttäytymiseen. NiSb-näytteissä voitiin kylmämuokkausta seuranneen lämpökäsittelyn jälkeen havaita pieniä, kolmedimensioisia vakanssikertymiä, mikroaukkoja, joiden määrä osoittautui verrannolliseksi antimonipitoisuuteen. Mikroaukot kasvoivat hehkutuslämpötilan myötä, kunnes ne 320 °C:n yläpuolella näyttivät pienemistä alkaen hajota. Antimonin lisäksi myös germaniumepäpuhtauksien todettiin aiheuttavan vakanssien kertymistä ympärilleen.

Positronin elinaikamittauksin voitiin tässä työssä ensimmäisen kerran havaita neutronisäteilytyksen synnyttäneen puhtaassa raudassa muutaman vakanssin sisältäviä mikroaukkoja. Alustavat kokeet 77 K:ssa osoittivat niiden muodostuvan suoraan neutronitörmäyksen aiheuttaman primäärikaskadin yhteydessä, kuten tietokonesimuloinnein aiemmin oli ennustettu. Päin vastoin kuin NiSb-näytteissä puhtaassa raudassa havaitut mikroaukot eivät kasvaneet lämpökäsittelyn missään-vaiheessa, vaan hajosivat 200 °C:n yläpuolella. Vakanssikertymien hajoaminen on mahdollista vain, jos yksittäiset vakanssit ovat liikkuvia, joten työssä saatujen tulosten perusteella raudan vakanssit liikkuvat viimeistään lämpötilassa 200 °C. Isokronisessa lämpökäsittelyssä voitiin lisäksi havaita erillinen toipumavaihe n. 100 °C:ssa. Kirjallisuudessa tämä vaihe on usein liitetty hiilen migraatioon ja loukkuuntumiseen vakansseihin ja vakanssikertymiin. Kyseinen malli pystyi antamaan tyydyttävän selityksen myös tässä työssä mitatuille positroniparametrien käyttäytymiselle.

Neutronisäteilytetyssä alumiinissa ja kuparissa ei mikroaukkoja havaittu, vaan niihin syntyi lähinnä dislokaatiorenkaita, jotka kuparissa toipuivat pois laajalla lämpötila-alueella 220 - 450 °C.

Kaikenkaikkiaan työssä suoritetuista mittauksista ja niistä saaduista tuloksista voidaan todeta, että positroniannihilaatiomenetelmät, erityisesti elinaikamittaus, soveltuvat varsin hyvin metallin hilavirheiden tutkimiseen.

KIRJALLISUUSVIITTEET

1. H.M.Miekk-oja, Metallioppi, 3.painos, Otava, Helsinki (1965)
2. G.Östberg, Reaktormateriallära, Tukholma (1968)
3. R.D.Olander, Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, ERDA (1976)
4. T.Vieno, "Säteilyvaurioiden tietokonesimulointi", TKK tekn. fys. os. erikoistyö (1978)
5. C.Kittel, Quantum Theory of Solids, John Wiley & Sons, Inc., New York (1963)
6. J.A.Horak ja T.H.Blewitt, Nucl. Technology 27, 416 (1975)
7. P.Hautojärvi, J.Heiniö, M.Manninen ja R.Nieminen, Phil. Mag. 35, 973 (1977)
8. P.Moser ja R.Pichon, J.Phys.F: Metal Physics 3, 363 (1973)
9. H.J.Blythe, Phys. Stat. Sol. (a) 17, 293 (1973); 20, 77 (1973); 20, 619 (1973)
10. A.Van den Beukel, Acta Met. 11, 97 (1963)
11. M.T.Hirvonen, Applications of Nuclear Gamma Resonance Spectroscopy in Metallurgy, Report TKK-F-B35 (1976)
12. W.Glaeser ja H.Weaver, Phys. Stat. Sol. 35, 367 (1969)
13. J.Nihoul, Vacancies and Interstitials in BCC Transition Metals, kirjassa Interstitials and Vacancies in Metals (toim. A.Seeger, D.Schumacher, W.Schilling ja J.Diehl), North-Holland, Amsterdam (1969)
14. K.Papathanassopoulos, E.Olympios, E.Rocofyllou, P.Andronikos ja K.Böning, Rad. Eff. 16, 33 (1972)
15. W.Schilling ja K.Sonnenberg, J.Phys.F: Metal Physics 3, 322 (1973)

16. S.Mantl, Report Jül-1359 (1976)
17. M.Eldrup, O.E.Mogensen ja J.H.Evans, J.Phys.F: Metal Physics 6, 499 (1976)
18. K.Hinode, S.Tanigawa ja M.Doyama, Rad. Eff. 32, 73 (1977)
19. R.Nieminen ja M.Manninen, Positrons in Imperfect Solids: Theory, Report HU-TFT-77-29 (1977), julkaistaan viitteessä /24/
20. P.Hautojärvi ja A.Vehanen, Applications of Positron Annihilation, kirjassa From Idea to Application: Some selected nuclear techniques in research and development, Proceedings of an Advisory Group Meeting San José, Costa Rica, 9-13 May 1977, IAEA, Vienna (1978)
21. P.Hautojärvi, Licensiaattityö. TKK (1970)
22. B.Bergesen ja E.Pajanne, Appl. Phys. 4, 25 (1974)
23. A.Seeger, Positron Annihilation: A New Tool for Studying Imperfections in Crystals, kirjassa Frontiers in Materials Science (toim. L.E.Murr ja C.Stein), Marcel Dekker, Inc., New York (1976)
24. Positrons in Solids (toim. P.Hautojärvi), Springer-Verlag, Heidelberg (1978), julkaistaan sarjassa Topics in Current Physics
25. R.N.West, Adv. Phys. 22, 263 (1973)
26. M.Doyama, Studies of Lattice Defects and Phase Transformations by Positron Annihilation, kirjassa Point Defects (toim. M.Doyama ja S.Yoshida), UTP, Tokyo (1977)
27. J.Laakkonen, Diplomityö. TKK (1978), valmistumassa
28. R.Myllylä, Nucl. Inst. Meth. 148, 273 (1978)
29. K.Rytsölä, Diplomityö. TKK (1974)
30. J.Yli-Kauppila, "Nopean koinsidenssisysteemin rakentaminen", TKK tekn. fys. os. erikoistyö (1977)

31. P.Tuovinen, Diplomityö. TKK (1976)
32. A.Vehanen, Diplomityö. TKK (1976)
33. R.H.Greaves ja H.Wrighton, Practical Microscopical Metallography, Science Paperbacks, Chapman & Hall LTD (1967)
34. P.Kirkegaard, Report Risö-M-812 (1968)
35. P.Kirkegaard ja M.Eldrup, Comp. Phys. Comm. 7, 401 (1974)
36. P.Kirkegaard, Report Risö-M-1399 (1971)
37. J.Heiniö, "Positronin elinajat transitiometalleissa", TKK tekn. fys. os. erikoistyö (1976)
38. M.Bertolaccini ja L.Zappa, Il nuovo cimento 52B, 487 (1967)
39. P.J.Bridges ja C.J.Ball, Phil. Mag. 15, 1107 (1967)
40. G.Dlubek, O.Brümmer ja E.Hensel, Phys. Stat. Sol. (a) 34, 737 (1976)
41. G.Dlubek, O.Brümmer ja P.Sickert, Phys. Stat. Sol. (a) 39, 401 (1977)
42. C.Hohenemser, A.R.Arends, H.DeWaard, H.G.Deware, F.Pleiter ja S.A.Drentje, Hyperfine Interactions 3, 297 (1977)
43. G.Das ja T.E.Mitchell, J. Nucl. Mat. 56, 297 (1975)
44. S.M.Sorensen, Jr ja C.W.Chen, J. Nucl. Mat. 58, 119 (1976)
45. G.Dlubek, yksityinen tiedonanto
46. R.A.Johnson, Phys. Rev. 145, 423 (1966); 152, 629 (1966)
47. K.Forsch, Phys. Stat. Sol. (a) 23, 223 (1974)
48. K.Urban, Phys. Stat. Sol. (a) 4, 761 (1971)
49. K.Petersen, B.Nielsen ja J.H.Evans, Phil. Mag. 34, 685 (1976)
50. P.Hautojärvi, A.Vehanen ja V.S.Mikhalenkov, Appl. Phys. 11, 191 (1976)

51. G.Nakagawa,K.Böning,P.Rosner ja G.Vogl, Physics Letters 56A, 481 (1976)
52. M.Wilkens, Studies of Point Defect Clusters by TEM, kirjassa Interstitials and Vacancies in Metals (toim. A.Seeger,D.Schumacher,W.Schilling ja J.Diehl), North-Holland, Amsterdam (1969)
53. J.S.Bryner, Acta Met. 14, 323 (1966)
54. G.Burger, Physics Letters 20, 470 (1966)
55. A.Sato ja M.Meshii, Phys. Stat. Sol. (a) 22, 253 (1974)
56. H.Kimura, Vacancies in BCC Metals,Especially in Molybdenum and Iron, kirjassa Point Defects (toim. M.Doyama ja S.Yoshida), UTP, Tokyo (1977)
57. J.Diehl,U.Merbold ja M.Weller, Scripta Metallurgica 11, 811 (1977)
58. F.E.Fujita ja A.G.Damask, Acta Met. 12, 331 (1964)
59. C.L.Snead,Jr,A.N.Goland,J.H.Kusmiss,H.C.Huang ja R.Meade, Phys. Rev. B 3, 275 (1971)
60. M.Weller,J.Diehl ja W.Triftshäuser, Solids State Commun. 17, 1223 (1975)
61. W.B.Gauster, J. Nucl. Mat. 62, 118 (1976)
62. K.Petersen,N.Thrane ja R.W.Hendricks, Appl. Phys. 10, 85 (1976)
63. K.Petersen,N.Thrane ja R.M.J.Cotterill, Phil. Mag. 29, 9 (1974)
64. K.Petersen,M.Knudsen ja R.M.J.Cotterill, Phil. Mag. 32, 417 (1975)
65. K.Petersen,B.Nielsen ja N.Thrane, Phil. Mag. 34, 693 (1976)
66. N.Yoshida,M.Kiritani ja F.E.Fujita, Phys. Soc. Japan 39, 170 (1975)

67. M.Nakagawa, K.Böning, P.Rosner ja G.Vogl, Phys. Rev. B 16, 5285 (1977)
68. C.Dauwe, M.Dorikens, L.Dorikens-Vanpraent ja D.Segers Appl. Phys. 5, 117 (1974)
69. R.Myllylä ja M.Karras, Appl. Phys. 13, 387 (1977)

LIITE 1. Arvio työssä käytettyjen näytteiden aktivoitumisesta 24 tunnin säteilytyksessä. Taulukkoon on merkitty vain aktiivisuuden $1 \mu\text{Ci}$ ylittävät arvot. Termiselle ja nopealle ($E > 100 \text{ keV}$) neutronivuolelle on käytetty vastaavasti arvioita $4 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2$ ja $1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2$. Taulukossa mainitut epäpuhtauspitoisuudet tarkoittavat paino-osuuksia.

Käytetyt merkinnät:

AT = aktivoitumistuote

A = aktiivisuus yksiköissä $1 \mu\text{Ci}$, ellei sitä erikseen ole ilmoitettu

$T_{1/2}$ = puoliintumisaika

HT = hajoamistuotteet (energiat annettu yksiköissä 1 keV)

	AT	A	$T_{1/2}$	HT
<u>Cu 99.999 %</u>				
Cu	Cu-64	740 mCi	12.7 h	β^+ , γ 1346
	Cu-66	220 mCi	5.1 m	
	Cu-62	2	9.8 m	
	Ni-65	5	2.5 h	
Ag 2 ppm	Ag-108g	7	2.4 m	
	Ag-110g	20	24.6 s	
Fe 0.3 ppm	-			
Ca 0.2 ppm	-			
Mg 0.1 ppm	-			
Aktiivisuus heti säteilytyksen jälkeen: 960 mCi/290 mg				
	2vrk	"	"	2 mCi/ "
	7 vrk	"	"	1 μCi / "
<u>Al 99.999 %</u>				
Al	Al-28	50 mCi	2.2 m	γ : 1369, 2754
	Mg-27	80	9.5 m	
	Na-24	15	15.0 h	
B 1 ppm	-			
Ca 0.1 ppm	-			
Cu 1 ppm	-			
Fe 5 ppm	-			
Mg 0.2 ppm	-			
Mn 0.1 ppm	-			
Si 2 ppm	-			
Ag 0.1 ppm	Ag-110g	1	24.6 s	
Ti 0.3 ppm	-			

Aktiivisuus heti säteilytyksen jälkeen 50 mCi/85 mg
 2 vrk " " 1 μ Ci/ "
 7 vrk " " -

Fe 99.998 %					
Fe		Fe-55	30	2.7 y	ϵ γ : 1099, 1291
		Fe-59	20	44.6 d	
		Mn-56	1	2.6 h	
		Mn-54	<1	312.5 d	
Si	30 ppm	-			γ : 835
Ag	10 ppm	Ag-108g	30	2.4 m	
		Ag-110g	80	24.6 s	
		Ag-110m	<1	350.4 d	
Cu	10 ppm	Cu-64	6	12.7 h	γ : 658, 885, 938, 1384, 764, 707 β^+ , γ 1346
		Cu-66m	2	5.1 m	
Ca	5 ppm	-			
Mn	2 ppm	Mn-56	10	2.6 h	
Mg	1 ppm	-			
C	5 ppm $\&$)	-			
O	2200 ppm $\&$)	-			

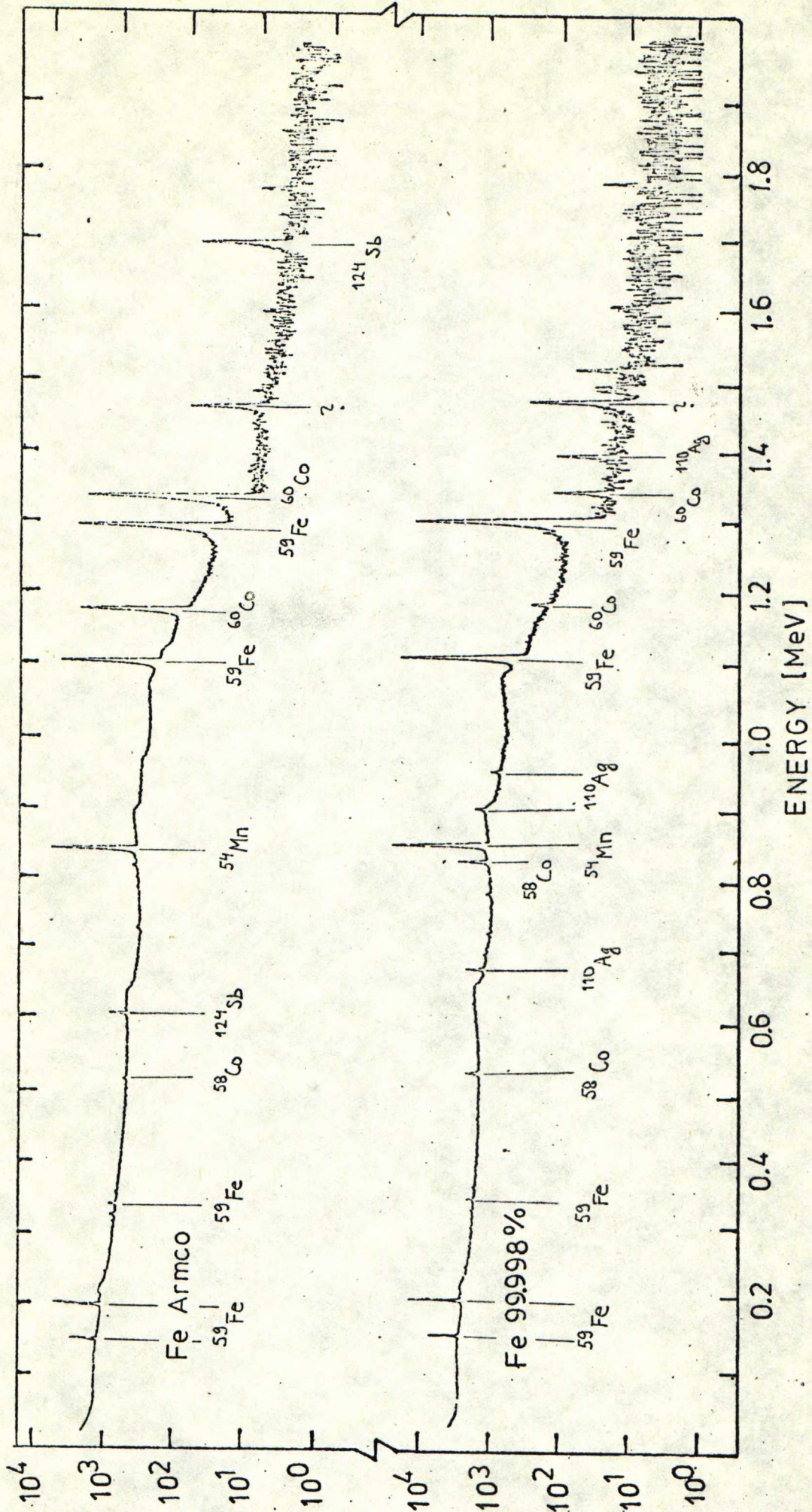
Aktiivisuus heti säteilytyksen jälkeen 180 μ Ci/250 mg
 2 vrk " " 45 μ Ci/ "
 7 vrk " " 43 μ Ci/ "

Fe Armco

Fe		vrt. Fe 99.998 %		
C	270 ppm $\&$)	=		
Si	200 ppm	=		
N	50 ppm	=		
Mn	600 ppm	Mn-56	2.6 mCi	
P	120 ppm	P-32	1	14.8 d β^-
Al	20 ppm	-		

Aktiivisuus heti säteilytyksen jälkeen 2.6 mCi/250 mg
 2 vrk " " 46 μ Ci/ "
 7 vrk " " 44 μ Ci/ "

- $\&$) Analysoitu Outokumpu OY:n Porin tehtailla.
 $\&$) Armco-raudan epäpuhtaudet saatu julkaisusta:
 P.Kettunen ja E.Räsänen, Acta Polytechnica Scandinavica;
 Chemistry including Metallurgy Series No 46 (1965)



LIITE 2. Neutronisäteilytetyn ($\phi = 4 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$) puhtaan raudan ja kaupallisen Armco-raudan gammaspektrit noin kuukausi säteilytyksen jälkeen.

Tiivistelmä

METALLIN HILAVIRHEIDEN TUTKIMINEN POSITRONEILLA

Työn tekijä: Jouko Yli-Kauppila
Työn johtaja ja ohjaaja: apul. prof. Pekka Hautojärvi
Valmistumispäivämäärä: 1978-04-25
Teknillinen korkeakoulu
Teknillisen fysiikan osasto

Ydinreaktorimateriaaleissa syntyy säteilytyksen vaikutuksesta kolmedimensioisia vakanssikertymiä, aukkoja, jotka johtavat materiaalien makroskooppiseen paisumiseen ja mekaanisten ominaisuuksien huomattavaan heikkenemiseen. Toistaiseksi ei vielä tarkoin tunneta niitä tekijöitä, jotka aiheuttavat aukkojen syntymisen. Koska pistevirheistä voidaan saada tietoa vain epäsuoria mittausten menetelmiä käyttäen, on kirjallisuudessa jatkuvasti esitetty ristiriitaisia käsityksiä metallien lämpökäsittelyssä havaitun vaiheen III toipumekanismista.

Tässä ydintekniikan laboratoriossa tehdyssä työssä tutkittiin kylmämuokkauksen ja neutronisäteilytyksen synnyttämiä hilavirheitä sekä niiden käyttäytymistä isokronisessa lämpökäsittelyssä positroniannihilaatiota käyttäen. Menetelmän etuna on sen herkkyys vain vakanssityyppisille hilavirheille. Positronimittauksin voidaan mm. seurata vakanssien yhteenkertymistä ja näin päästä käsiksi aukkojen muodostumisen aiheuttaviin tekijöihin. Elinaikamittauksia varten rakennettiin nopeat ja efektiiviset detektorit ja koottiin laitteisto, jolla voitiin saavuttaa varsin tyydyttävä aikaresoluutio 240 ps. Jatkossa tehtäviä säteilyvauriotutkimuksia ajatellen työssä kehiteltiin myös Doppler-laitteistoa soveltuvaksi aktivoituneiden näytteiden mittaamiseen.

Kylmämuokatuilla nikkelinäytteillä suoritettut mittaukset osoittivat vakanssien liikkuvan nikkelissä n. 330 K:ssa aiheuttaen näin kiistellyn vaiheen III toipumisen. Lisäksi epäpuhtauksilla todettiin olevan suuri vaikutus nikkelin vakanssien toipumiskäyttäytymiseen. Antimoniepäpuhtauden havaittiin aiheuttavan vakanssien kertymisen yhteen pieniksi kolmedimensioisiksi mikroaukoiksi, jotka kasvoivat hehkutuslämpötilaa nostettaessa. 600 K:n yläpuolella ne näyttivät hajoavan pienemmistä alkaen.

Positronin elinaikamittauksin voitiin ensimmäisen kerran havaita neutronisäteilytyksen synnyttäneen suoraan puhtaassa raudassa muutaman vakanssin sisältäviä mikroaukkoja, joiden olemassaolon eräät tietokonesimuloinnit olivat aiemmin ennustaneet. Mikroaukot eivät kasvaneet lämpökäsittelymissään vaiheessa, vaan hajosivat 470 K:sta alkaen, mikä osoittaa raudan vakanssien liikkuvan viimeistään tässä lämpötilassa. Lisäksi voitiin havaita erillinen toipumavaihe n. 370 K:ssa ja se liitettiin hiilen migraatioon ja loukkuuntuumiseen vakansseihin ja vakanssikertymiin.